

**POLYVINYL ACETAL, POLYVINYL ACETAL COMPOSITION, INK,
COATING MATERIAL, DISPERSANT, HEAT-DEVELOPABLE
PHOTOSENSITIVE MATERIAL, CERAMIC GREEN SHEET, PRIMER
FOR PLASTIC LENS, RECORDING AGENT FOR WATER-BASED INK,
AND ADHESIVE FOR METAL FOIL**

Patent Number: WO02059167

Publication date: 2002-08-01

Inventor(s): YOSHIDA TAKAHIRO (JP)

Applicant(s): SEKISUI CHEMICAL CO LTD (JP); YOSHIDA TAKAHIRO (JP)

Requested
Patent: ☐ WO02059167

Application
Number: WO2002JP00541 20020125

Priority Number
(s): JP20010017325 20010125

IPC
Classification: C08F16/38; C08L29/14; C08K5/54; C08K5/057; C09D129/14; C09D5/00;
C09D183/00; C09D185/00; C09D11/00; C09J129/14; B41M5/00; G03C1/498;
G02B1/10; B01F17/00

EC
Classification: C09D11/10F, B41M5/00J4, G03C1/498E2

Equivalents:

Cited
Documents: US6121349; JP55012171; JP5097917; JP5246151; JP5246154; JP7017769;
JP10278412; JP5097920; JP9127301

Abstract

A polyvinyl acetal which is excellent in film-forming properties, ability to disperse a material to be dispersed, and adhesion to a surface to be coated and with which a composition having an elevated solid content can be realized. The polyvinyl acetal contains one functional group per molecule.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出版

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/059167 A1



WO 02/059167 A1



請求の範囲の補正の範囲の公報であり、補正を受ける文字コード及び他の事項については、定期発行される各PCTがセットの巻面に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

- (51) 国際特許分類: C08F 16/28, C08L 29/14, C08K 5/54, 5/057, C09D 129/14, 5/00, 183/00, 185/00, 11/00, C09I 129/14, B41M 5/00, G03C 1/498, G03B 1/10, B01F 17/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00341
- (22) 国際出願日: 2002 年 1 月 25 日 (25.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-017325 2001 年 1 月 25 日 (25.01.2001) JP
- (71) 出願人 (米国の国を有する): 株式会社 清水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/PT]: 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP)
- (72) 発明者: および
- (73) 発明者/出願人 (米国の国を有する): 吉田 敏宏 (YOSHIDA, Takahiro) [JP/PT]: 〒618-8589 大阪府 三島 一

(続番号)

(54) Title: POLYVINYL ACETAL, POLYVINYL ACETAL COMPOSITION, INK, COATING MATERIAL, DISPERSANT, HEAT-DEVELOPABLE, PHOTOREACTIVE MATERIAL, CERAMIC GREEN SHEET, PRIMER FOR PLASTIC LENS, RECORDING AGENT FOR WATER-BASED INK, AND ADHESIVE FOR METAL FOIL

(55) 発明の名称: ポリビニルアセタール、ポリビニルアセタール組成物、インク、塗料、分散剤、熱現像性感光材料、セラミックグリーンシート、プラスチックレンズ用ブライマー、水性インク用記録剤及び金属用接着剤

(57) Abstract: A polyvinyl acetal which is excellent in film-forming properties, ability to disperse a material to be dispersed, and adhesion to a surface to be coated and with which a composition having an elevated solid content can be realized. The polyvinyl acetal contains one functional group per molecule.

(57) 要約:

本発明の目的は、造膜性、分散性の分散性、塗布面への接着性に優れ、かつ、ハインリッド化を要することのできるポリビニルアセタール、ポリビニルアセタール組成物、インク、塗料、分散剤、セラミックグリーンシート、プラスチックレンズ用ブライマー、水性インク用記録剤及び金属用接着剤を提供することである。

本発明は、1 分子中に 1 個の官能基を含有するポリビニルアセタールである。

WO 02/059167 A1



明細書

ポリビニルアセタール、ポリビニルアセタール組成物、インク、塗料、分散剤、熱現像性感光材料、セラミックグリーンシート、プラスチックレンズ用プライマ一、水性インク用記録剤及び金属箔用接着剤

5

技術分野

本発明は、造膜性、分散質の分散性、塗布面への接着性に優れ、かつ、ハイソリッド化を実現することのできるポリビニルアセタール、ポリビニルアセタール組成物、インク、塗料、分散剤、セラミックグリーンシート、プラスチックレンズ用プライマ一、水性インク用記録剤及び金属箔用接着剤に関する。

10

背景技術

従来より、ポリビニルアセタールは造膜性、顔料等の分散質の分散性、塗布面への接着性に優れた性質を有することから、インク、塗料、分散剤、接着剤をはじめ、セラミックグリーンシート、熱現像性感光材料、プラスチックレンズ用プライマ一、水性インク受容層等のバインダー等様々な用途で使用されている。

15

特に近年では、環境保護の観点からポリビニルアセタールを使用する頻度が増している。すなわち、自動車におけるVOC規制に見られるように、ハイソリッド化、水性化、粉体化の大きな三つの流れが今後の業界の常軌として位置付けられつつある。特にハイソリッド化は他の二つに比べて設備投資が要らず、使用溶剤を少なくし、固形分濃度を高くするだけであるので、性能を従来品から推測でき保証できるという特徴があるため、盛んに取り組みが行われている。分散性に優れるポリビニルアセタールは、このハイソリッド化に供する材料として注目されている。

20

ポリビニルアセタールを用いてハイソリッド化を実現する方法としては、固形分濃度、すなわちバインダー含有量を高くすることが考えられるが、通常、固形分濃度を高くすると溶液の粘度が上昇するという問題がある。これに対して溶液の粘度を低下させるには、例えば、低重合度化や分子構造の変性等による方法が挙げられる。

25

例えば、特表2000-50341号公報には、主鎖構造を変性したポリビニルアセタールが記載されている。しかしながら、この方法は樹脂の諸物性を支配する因子として最も大きく寄与する主鎖を大幅に変性させるため、樹脂物性及び樹脂の溶液中での物性も変化する可能性が高くなる。また、インク、塗料等の樹脂や溶剤の他に第3成分として顔料等が含まれる系では、低粘度化によるハイソリッド化は実現可能ではあっても、組成物に求められる顔料の分散安定性、塗膜強度、基材との接着性等、他の要求性能を満足することができなくなる可能性があった。

5

また、主鎖構造以外の側鎖を変性したポリビニルアセタールは粘性挙動へ悪影響を及ぼすため、逆に粘度の増加を起し、ハイソリッド化にとって好ましくない結果となることがある。これはバインダー量が多くなると系内のバインダー濃度が高くなり、高分子間の相互作用が大きくなるためと考えられる。特にイオン性基がいずれの末端にも存在せず1分子中に2個以上含有される場合は、1つのイオン性基が顔料の吸着に関与するのに対して、他のイオン性基が別のバインダー分子との反応に関与し架橋構造を形成するためと思われる。

10

また、特開平11-349889号公報には、部分的に加水分解したポリビニルアルコールを原料としたポリビニルブチラールを含む印刷インク及び塗料が開示されている。しかしながら、この技術によると、残存するアセチル基の量を制御することにより、低粘度化、ハイソリッド化が実現できるとの記載はあるが、その他の性能、特に顔料分散性を向上させる効果は小さくなると考えられる。また、この技術では、インクを製造する場合に顔料ベースを作製してからワニスで希釈するので、顔料の分散にはポリビニルブチラールの分子構造的な寄与よりも、むしろ機械的せん断力の寄与の方がはるかに大きくなると考えられるため、ポリビニルブチラールの分子構造がインク及び塗料の特性に大きく影響するとは考え

25

難い。

ポリビニルアセタールをインクや塗料のバインダーとして用いる場合は、包装材料のプリントインク、特に高意匠性の食品包装材料に用いられるケースが非常に多い。このような食品包装用インクは意匠性が求められながらも汎用性が高いため、

例えば最近注目を集めているような紫外線（UV）硬化等の特殊技術を用いて印刷するより、溶剤系で塗工乾燥を行う従来方法がいまだに主流である。また、印刷インクを用いて印刷した包装物が、直接口に触れる可能性があるため、使用溶剤・樹脂の量だけでなく種類も規制されている。その中で、ポリビニルアセタールが用いられるのは、それ自身が環境問題への影響が少ないエタノールへの溶解性が非常に優れているからである。

しかし、従来のポリビニルアセタールをバインダーとするインク、塗料は顔料の分散性が不十分であり、カラーストレスレングスが強いインクを得ることが困難であった。また、経時での粘度安定性、顔料分散性が不十分であるため、長期間保存すると増粘又は減粘することがあり、特に高濃縮インクの場合には長期保存性の良いインクを得ることが困難であるという問題があった。

ポリビニルアセタールは熱現像性感光材料のバインダーとしても用いられる。従来から広範囲に用いられているハログゲン化銀感光材料は、その優れた写真特性により、より広範囲かつ高品質な素材として画像形成分野に利用されているが、現像及び定着が複雑でしかも処理工程が湿式であるため、処理が煩雑かつ多量の化学廃液を排出するという問題があった。その為、現在では現像工程を熱処理で行う熱現像性感光材料が開発され、実用化されている。

熱現像性感光材料は、主に脂肪酸の銀塩、有機遷元剤、場合により少量の感光性ハログゲン化銀をバインダー中に分散して得られる組成物を支持体に塗工してなるものである。例えば、特公昭43-4924号公報には、紙、プラスチックフィルム、金属箔といった支持体に、ポリビニルブチラール、ポリメタクリル酸メチルといった造膜性結合材を用いて塗布して用いられる熱現像性感光材料が記載されている。

このような熱現像性感光材料は、従来の湿式のゼラチンを使用したX線感光フィルムに比べて画像特性、特に画像濃度、画像/階調部の鮮明度がやや劣るためその向上が望まれている。その為には加熱時の銀塩の核成長を厳しくコントロールする必要がある、しかも、バインダー中に分散させる銀塩の分散性を向上させる必要があった。

ポリビニルアセタールはセラミックグリーンシートのバインダーとしても用いられる。セラミックグリーンシートは、一般に、セラミック粉末を分散した溶媒中に、バインダーと可塑剤を加えて、ボールミル等の混合装置により均一に混合し、脱泡してスラリーを調製し、次いで、このスラリーをドクターブレード、3本ローラーバースコート等を用いて、剥離性の支持体に塗布し、これを加熱して乾燥した後、支持体から剥離することにより得られる。例えば、特開平3-197511号公報、特開平3-200805号公報、特開平4-175261号公報及び特開平4-178404号公報には、ハンドリングを良くする為にポリビニルアセタール、とりわけポリビニルブチラールを用いる方法が記載されている。

近年、電子機器の小型化に伴い、小型大容量の積層セラミックコンデンサが求められており、従来のものに比べより微細な粒子径のセラミック粉末を用いた薄層のセラミックグリーンシートが求められている。しかし、分散させるセラミック粉末の粒子径が小さくなると、セラミックグリーンシート用スラリーにおいてセラミック粉末の分散不良が懸念されことから、微細な粒子径のセラミック粉末の分散性を向上させる必要があった。

ポリビニルアセタールはプラスチックレンズ用プライマーのバインダーとしても用いられる。プラスチックレンズは軽量、耐衝撃性、簡易加工性、染色性等の長所があるため、光学材料、特に眼鏡レンズの分野で近年急速に普及している。しかし、一般にプラスチックレンズは非常に傷つきやすいという欠点を有するため、通常は表面硬度の向上を目的にレンズの表面にシリコン系のハードコート層が設けられている。プラスチックレンズ用プライマーは、プラスチックレンズ基材とハードコート層との密着性改善の一手法として提案されたものであり、耐衝撃性の向上等の役割をも有する。

プライマーによるプラスチックレンズ基材とハードコート層との密着性の改善の目的には、特開昭60-214301号公報記載のエポキシ化合物を用いる方法、特開昭60-214302号公報記載のアクリル系及び/又はメタクリル系化合物と芳香族ビニル化合物を主成分とする方法、特開昭61-114203号

公報記載のアクリルポリオールと多官能有機イソシアネート化合物からなるプライマー組成物を用いる方法等が提案されている。しかしながら、いずれの場合も密着性の改善は達成され、耐薬品性等の特性も得られているものの、耐衝撃性の向上はなされていないのが問題であった。

5 一方、プラスチックレンズの耐衝撃性の向上を目的としたプライマーとしては、ポリウレタンを用いる方法が特開昭63-87223号公報に開示されている。しかしながら、ハードコート層を設けるために、このポリウレタンからなるプライマー層を有するプラスチックレンズをハードコート液に浸すと、プライマー層のポリウレタンがハードコート液の溶剤に溶解してハードコート液を汚染したり、

10 プライマー層が白濁化して透明性が失われたりするという問題があった。

これらの問題を解決するために特開平09-127301号公報には、被覆膜の密着性が良好で、耐衝撃性、耐摩擦性、耐薬品性、耐候性、反射防止性に優れたプラスチックレンズに関する記述が開示してある。しかしながら、ポリビニルアセタール中に含有される水酸基だけでは、特に密着性において不十分であり、

15 また特に無機微粒子等を含有する場合、その微粒子のポリビニルアセタール中での分散不良も懸念される場所であった。

ポリビニルアセタールは水性インク用記録材のバインダーとしても用いられる。近年、文字や画像を出力する方法として、水性インクを用いたインクジェット記録方式が普及している。このインクジェット記録方式に用いられる記録材には、インクの吸収性に優れること、記録材上のインクドットの広がりや抑制し得ること、透明であること、印字面が乾燥しやすいこと、インクの種類によらず鮮明な印字が可能であること等が求められる。これらの水性インク用記録材に求められる性能を満たすためには、記録材のインク受容層の吸水性と耐水性のバランスをとることが重要である。

25 特開昭55-14678号公報にはプラスチックフィルム、紙、ガラス板等の支持体上にポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂からなるインク受容層を形成した水性インク用記録材が開示されている。しかしながら、この水性インク用記録材では、水性染料インクの吸収性及び定着性は良好で

あるものの、水性顔料インクの定着性が不十分であり、インク受容層の耐水性も不十分であった。

特開昭57-102391号公報には、親水性高分子と親油性高分子とを混合することにより吸水性と耐水性のバランスをとった水性インク用記録材が開示されている。しかしながらこの水性インク用記録材では、インク受容層の透明性が

5 不十分でOHPシート等の用途には用いることができず、水性顔料インクの定着性も不十分であった。

ポリビニルアセタールは金属箔用接着剤にも用いられる。プリント回路基板は、通常、銅箔等の金属箔を、フェノール含浸紙等の基材に接着剤を用いて貼り合わせることににより構成されている。金属箔用接着剤としては、従来、ポリビニルブチラールに代表されるポリビニルアセタールと、フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂に代表される熱硬化型樹脂とを主成分とする接着剤組成物が広く用いられていた。

このようなプリント回路基板の製造では、まず、基材に金属箔用接着剤を用いて銅箔等の金属箔を貼り合わせて積層板を得、次に、上記金属箔をエッチングすることにより所望の印刷回路を形成する。近年、各種の電子・電気機器の小型化及び小型化に伴い、プリント回路基板においても小型化及び印刷回路の高密度化が進んでいる。上記高密度化に伴って、プリント回路基板上に多数の電子部品を

15 実装する際にはんだ溶浸漬時間が長くなってきている。その結果、上記プリント回路基板を構成するための金属箔用接着剤には、はんだ浴260℃における金属箔又は接着剤層の耐熱強度及び引き剥がし強度の向上が強く望まれていた。

このような性能を満たすために、種々のポリビニルアセタール及びその接着剤組成物が提案されている。例えば、特開昭55-27342号公報には、重合度が2500〜3000のポリビニルアルコールとアルデヒドとを反応させることに

25 より得られたポリビニルアセタールが提案されている。また、ポリビニルアセタールを含有する接着剤のはんだ耐熱性及び接着度を向上させることを目的として、特開昭58-98306号公報には、重合度1500〜2500のポリビニルアセタールであって、アセトアセタール部分とブチルアセタール部分との割合が重

量比で3：7～7：3であり、アクリル酸部分が0.1～1.9重量%であるポリビニルセタールを含有する接着剤が記載されており、ポリビニルセタールにアクリル酸部を導入することにより、接着強度を更に向上させることができることが開示されている。また、特開昭58-98307号公報には重合度1500～2500のポリビニルセタールであって、アセトセタール部分とブチルセタール部分との割合が重量比で3：7～7：3であり、マレイン酸部分が0.1～1.9重量%であるポリビニルセタールを含有する接着剤が記載されており、ポリビニルセタールにマレイン酸部を導入することにより、接着強度を更に向上させることができることが開示されている。その他にも特開平4-309509号公報等に記載された技術等が提案されている。

しかしながら、これらのポリビニルセタールを含有する接着剤は、高い接着強度を有するものの、粘度が高いために均一に塗布し難いという問題点があった。そこで、特開平4-309509号公報には、低粘度で優れたはんだ耐熱性及び金属箔との剥離強度を有する接着剤として、重合度1500～2500のポリビニルセタールであって、アセトセタール部分とブチルセタール部分との割合が重量比で3：7～7：3であり、側鎖として結合するカルボキシル基部分が0.1～5重量%であるポリビニルセタールを主成分とする印刷回路の銅箔接着に用いられる接着剤が開示されている。このようにカルボキシル基が含有されているポリビニルセタールが接着強度の向上に寄与していることが明らかであるが、その接着強度をコントロールすることは非常に困難である。特にカルボキシル基含有構造は、ポリビニルセタールの原料であるポリビニルアルコールに起因するところが大きく、一般的にはポリビニルアルコールの原料の1つである酢酸ビニルとカルボキシル基含有のビニル化合物との共重合によって得られるため、1分子あたりに含まれるカルボキシル基の量を完全にコントロールすることは大変困難である。そのため、1分子中に含まれるカルボキシル基の量が制御できず、ある分布を持つ為、接着強度にばらつきをきたすことが多かった。

特開平10-168128号公報には、ポリビニルアルコール系重合体が記載されている。このポリビニルアルコール系重合体は、ポリビニルアルコールの片

末端を修飾したものである。このポリビニルアルコール系重合体は、ビニル系化合物の懸濁重合を行う際に、粒度分布がシャープで、嵩比重が高く、可塑性吸着性が高く、しかも残留ビニルモノマーの少ないビニル系重合体粒子を得るための分散剤や分散助剤として用いられるものである。したがって、この発明は接着強度の制御という目的ではなく、むしろ重合を安定に行うことができるような工程上の改善を目的としている。また、記載のポリビニルアルコール系重合体を用いてアセタール化したものは、その残存アセチル基の量が多いため、金属箔用接着剤としては竣工特性他各種性能を含め考慮すると接着剤としては不十分なものである。従って、この発明のポリビニルアルコール系重合体は接着強度を制御できる可能性はあるものの、金属箔用接着剤としての性能とはかけ離れたものであるといえる。

また、プリント回路基板の製造では、通常、銅箔に金属箔用接着剤を塗工して接着剤層付き銅箔を製作し、他方、別途プリプレグを製造しておき、しかる後、最終的に接着剤付き銅箔をプリプレグに被覆し、加熱圧着することにより、プリント回路基板を得るのが一般的である。

ここで、接着剤層付き銅箔を得るために用いられる金属箔用接着剤としては、所望のはんだ耐熱性と金属との引き剥がし強度とを確保する為に、重合度が1700～2500のポリビニルセタールを、その粘度が8～15Pa・sとなるように調整して用いられる。しかしながら、上述のように、近年の環境問題や低コスト化対応等の点から、使用溶剤量の低減、即ちハイスリッド化がますます求められるが、従来のポリビニルセタールでは、接着剤粘度が依然として高かった。また、低粘度化の為に、重合度の低減及び脂肪族エステル量の増加等を試みたとしても、従来の接着剤と同等以上のはんだ耐熱性や引き剥がし強度を確保し得るポリビニルセタールはなかった。

発明の要約

本発明は、造膜性、分散質の分散性、塗布面への接着性に優れ、かつ、ハイスリッド化を実現することのできるポリビニルセタール、ポリビニルセタール組成物、インク、塗料、分散剤、セラミックグリーンシート、プラスチックレン

ズ用ブライマー、水性インク用記録剤及び金属箔用接着剤を提供することを目的とする。

第1の本発明は、1分子中に1個以上の官能基を含有するポリビニルアセタールである。

5 第2の本発明は、分子の末端に1～3個の官能基を有するポリビニルアセタールである

第3の本発明は、1分子中に1個の官能基を含有するポリビニルアセタールである。

第1～3の本発明の官能基は、分子の末端、末端以外の分子の主鎖中又は側鎖中にあることが好ましい。上記官能基はイオン性基であることがより好ましい。上記イオン性基は、酸性基であることが更に好ましく、カルボキシ基又はスルホン酸基であることが特に好ましい。また、上記イオン性基は、塩基性基であることが更に好ましく、窒素原子を含有することが特に好ましい。

15 第1～3の本発明のポリビニルアセタールは、重合度が50～3500であることが好ましい。アセタール基をアセタール化された2つの水酸基として数えた場合、アセタール化度が60モル％以上であることが好ましく、残存するアセチル基の量が3～10モル％であることが好ましい。

第1～3の本発明のポリビニルアセタールを含有するポリビニルアセタール組成物もまた、本発明の1つである。上記ポリビニルアセタール組成物におけるポリビニルアセタールの含有量は5重量％以上であることが好ましい。

20 第4の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタールをバインダーとするインクである。

第5の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタールをバインダーとする塗料である。

25 第6の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタールからなる分散剤である。

第7の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタールをバインダーとする熱現像性感光材料である。

第8の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタール、セラミック粉末、可塑剤、及び、溶媒を含有するセラミックグリーンシート用スラリーである。第8の本発明のセラミックグリーンシート用スラリーからなるセラミックグリーンシートもまた、本発明の1つである。

5 第9の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタール、加水分解性オルガシラン化合物又はその加水分解物、有機金属アルコキシド化合物、無機微粒子、及び、硬化触媒を含有するプラスチックレンズ用ブライマー組成物である。

また、プラスチックレンズ基材の両表面上にハードコート層が形成されてなるプラスチックレンズであって、上記プラスチックレンズ基材と上記ハードコート層との間に第9の本発明のプラスチックレンズ用ブライマー組成物を用いてなるブライマー層が形成されているプラスチックレンズもまた、本発明の1つである。

10 第10の本発明は、支持体上にインク受容層が設けられている水性インク用記録材であって、前期インク受容層は、第1～3の本発明のポリビニルアセタールと、水溶性エポキシ系化合物と、ケイ酸、シリカ、カオリン、クレイ、アルミナ、炭酸カルシウム、ゼオライト、酸化チタン、タルク及び球状高分子からなる群より選択した少なくとも1種の微粒子とを含有する組成物からなる水性インク用記録材である。上記インク受容層は、ポリビニルアセタール100重量部に対して水溶性エポキシ系化合物15～40重量部を含有する組成物からなることが好ましい。

20 第11の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタール、熱硬化性樹脂、及び、溶剤を含有する金属箔用接着剤である。

発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

25 第1の本発明は、1分子中に1個以上の官能基を含有するポリビニルアセタールである。

第2の本発明は、分子の末端に1～3個の官能基を有するポリビニルアセタールである。

第3の本発明は、1分子中に1個の官能基を含有するポリビニルアセタールで

ある。

上記官能基としては顔料等の分散質の分散性を向上させるものであれば特に限定されず、例えば、カルボキシシル基、シリル基、ハロゲン基、アミノ基、メルカプト基、スルホニル基、チオニル基、エポキシ基、オキサゾリニル基、マレイミド基等が挙げられる。なかでも、顔料等の分散性に優れる点でイオン性基が好ましく、カルボキシシル基、スルホニル基等の酸性基、及び、アミノ基等の窒素原子を有する塩基性基がより好ましい。なお、上記官能基がポリビニルアセタール分子の末端にある場合には、上記官能基は水酸基であってもよい。

分子中に上記官能基を有することにより、第1～3の本発明のポリビニルアセタールは活性点が増え、顔料等の分散性が向上する。また、官能基を有していない樹脂とブレンドしてもバインダーとして用いた場合に分散性が向上するという効果がある。例えば汎用樹脂に本発明のポリビニルアセタールを少量ブレンドすると、分散性向上という大きなメリットが得られる。

上記官能基の数は、第1の本発明においては1分子中に1個以上である。この場合、上記官能基は分子の少なくとも片末端に位置していることが好ましい。片末端に有している場合には、高分子の一方が顔料に吸着して、他方が他の高分子と絡み合う確率が高くなり、吸着媒体が大きくなり、分散の安定化が促進されるメリットがある。両末端に有している場合には、顔料との吸着点が片末端より増えるため、より吸着は促進され、分散性が高くなる。

上記官能基の数は、第2の本発明においては分子の末端に1～3個である。この場合、それぞれの末端に1～3個あってもよい。片末端に有している場合には、高分子の一方が顔料に吸着して、他方が他の高分子と絡み合う確率が高くなり、吸着媒体が大きくなり、分散の安定化が促進されるメリットがある。両末端に有している場合には、顔料との吸着点が片末端より増えるため、より吸着は促進され、分散性が高くなる。

上記官能基の数は、第3の本発明においては1分子中に1個である。この場合、上記官能基は、ポリビニルアセタール分子の末端、末端以外の主鎖中又は側鎖中にあることが好ましい。なかでも製造において工業的に制御することが容易であ

ることから末端にあることがより好ましい。

上記官能基が分子の末端に位置する場合には、主鎖中に位置するのに比べて、鎖状高分子では最大2個、枝分かれ、星型高分子となっても、官能基数を工業的に制御することは比較的容易であると考えられる。

第1～3の本発明のポリビニルアセタールの重合度は50～3500が好ましい。重合度が50未満であると、原料であるポリビニルアルコールの合成が難しくなり、3500を超えると、これを水溶液とした時、その溶液粘度が高すぎてアセタール化反応が難しい場合がある。

なお、第1～3の本発明のポリビニルアセタールをインク又は塗料のバインダーとして使用する場合には、乾燥後の塗膜強度や使い勝手を考慮すると、重合度が150～1000であることがより好ましい。第1～3の本発明のポリビニルアセタールを熱現像性感光材料のバインダーとして使用する場合には、重合度は200～3000であることがより好ましく、銀塩の分散性、塗膜強度、塗工特性等のバランスを考慮して重合度300～1000であることが更に好ましい。

第1～3の本発明のポリビニルアセタールをセラミックグリーンシート用スラリーのバインダーとして使用する場合には、塗膜強度や他の特性、使い勝手を考慮して、重合度が200～3500であることがより好ましく、300～2400であることが更に好ましい。第1～3の本発明のポリビニルアセタールをプラスチックレンズ用ブライマー組成物に使用する場合には、重合度は100～3000であることがより好ましい。

第1～3の本発明のポリビニルアセタールのアセタール化度は特に限定されないが、例えば、インクや塗料、熱現像性感光材料、セラミックグリーンシート用スラリーで有機溶剤に溶かして用いる場合には、溶剤、顔料、バインダーとの相互作用を考えると60モル%以上であることが好ましい。60モル%未満である場合、親水性が増大し耐水性が低下する傾向があり、また、粒子が折出しにくくなるため樹脂も製造しにくくなる。より好ましくは、60～75モル%である。

第1～3の本発明のポリビニルアセタールの残存アセチル基含有量は、0.5～25モル%であることが好ましい。0.5モル%未満であると、ポリビニルア

セタールの製造が困難となることがあり、2.5モル%を超えると、原料となるポリビニルアルコールの合成が困難となりポリビニルアセタールの合成が困難となることがある。より好ましくは3〜20モル%である。また、第1〜3の本発明のポリビニルアセタールをセラミックグリーンシート用スラリーのバインダーとして使用する場合には、ガラス転移温度が下がり、柔軟性が強すぎてグリーンシートのハンドリング性が悪くなることがあるので、残存アセチル基含有量が1〜1.7モル%であることが更に好ましい。また、第1〜3の本発明のポリビニルアセタールをインク用のバインダーとして使用する場合には、塗工特性等を損なうことなくインクが安定なレオロジー特性を示すように、残存アセチル基含有量が3〜5モル%であることが更に好ましい。

なお、上記アセタール化度及び残存アセチル基含有量を求める時は、アセチル基をアセタール化された2つの水酸基として数える。

第1〜3の本発明のポリビニルアセタールにおけるポリビニルアルコール単位の含有量は、1.0〜4.5モル%が好ましい。1.0モル%未満であると、ポリビニルアセタールの合成が困難となることがあり、4.5モル%を超えると、親水性基の割合が高くなり、樹脂製造時において粒子が析出しにくくなる場合があるとともに、例えばインク用バインダーとして使用するときには貯蔵安定性が悪化する恐れがある。より好ましくは1.7〜3.5モル%である。

第1〜3の本発明のポリビニルアセタールの製造方法としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコールの水溶液に各種アルデヒドを添加し、公知の方法でアセタール化反応を行う方法が挙げられる。代表的な方法を以下に説明する。

すなわち、まず、加温したポリビニルアルコール水溶液を好ましくは40℃以下に冷却した後、酸触媒を添加し、更に好ましくは−10〜+30℃に冷却する。次いで、アルデヒドを添加してアセタール化反応を開始させ、好ましくは20〜60℃で1〜6時間攪拌した後アセタール化反応を停止し、中和することにより、第1〜3の本発明のポリビニルアセタールが得られる。

上記酸触媒としては特に限定されず、例えば、酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸類；硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸類等が挙げられる。

上記アセタール化反応の反応溶液のpHは、3.5重量%の塩酸を添加することにより、1以下とすることが好ましい。

上記アルデヒドとしては、特に限定されないが、ホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒド）、アセトアルデヒド（パラアセトアルデヒド含む）、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ペンズアルデヒド、2-メチルペンズアルデヒド、3-メチルペンズアルデヒド、4-メチルペンズアルデヒド、p-ヒドロキシペンズアルデヒド、m-ヒドロキシペンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、β-フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。なかでもアセトアルデヒド又はブチルアルデヒドが好ましく、ブチルアルデヒドが更に好ましい。これらのアルデヒドは単独で用いられても良く、2種以上が併用されても良い。

上記アセタール化反応を停止する方法としては特に限定されず、中和剤を用いる方法や熱水や蒸留水等で洗浄する方法等が挙げられる。上記中和剤としては特に限定されず、例えば、アンモニア、酢酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸カルシウム；エチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド類；エチレングリコールグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類が挙げられる。

主鎖中に官能基好ましくはイオン性基を導入する方法としては特に限定されず、例えば、官能基を有するビニルモノマーとの共重合による方法、官能基を持つ化合物を用いて後変性を行う方法等が挙げられる。例えば、上記官能基及び少なくとも1個のメルカプト基を分子内に有する化合物の存在下で酢酸ビニルをラジカル重合した後、酸化にてポリビニルアルコール（PVA）を合成する方法が挙げられる。更に具体的には、例えば、末端に水酸基を導入するためにはメルカプトエタノールやメルカプトプロパノールのような化合物を使用すればよく、末端にカルボキシル基を導入するためには、メルカプトプロピオン酸のような化合物を使用すればよい。また、末端にメルカプト基を導入するためには、2価以上のメルカプタン化合物を使用すればよい。末端の水酸基に対して、分子内にシリル基

及びイソシアネート基を有する化合物を反応させることで、末端にシリル基を導入することができる。

第1〜3の本発明のポリビニルセタールは、他の樹脂や溶媒、添加物等を加えた組成物とすることにより様々な用途に供することができる。かかる第1〜3の本発明のポリビニルセタールを含有する組成物もまた、本発明の1つである。

この場合の組成物におけるポリビニルセタールの含有量は5重量%以上であることが好ましい。5重量%以上であると、造膜性、顔料等の分散質の分散性、塗布面への接着性に優れた性質を発揮できる。

第1〜3の本発明のポリビニルアセタールは、インク、塗料、プラスチック用
 10 塗料、合わせガラス用中間膜、繊維の樹脂加工、各種コーティング剤、焼き付け
 エナメル、ウォッシュプライマー、接着剤ラッカー、プリント基板、セラミック
 コンデンサ、分散剤、セラミックグリーンシート、熱現像性感光材料、プラスチ
 ックレンズ用プライマー、インク受容層等のバインダー等様々な用途に使用する
 ことができる。

第1〜3の本発明のポリビニルセタールを溶剤系のパイonderとして使用する場合は、溶剤に溶かしたときの溶液粘度が低下するためハイソリド化が可能となり、使用溶剤量を低減することが可能であり、好ましい。また、従来は分散性を向上させるために、パイonder等の顔料以外の固形分量を多くし、せん断力が強く働く状態で分散工程を行うことが一般的であったが、第1〜3の本発明のポリビニルセタールを使用することにより、ハイソリド化しなくても、充分な分散性、分散安定性が得られると同時に、従来の手法に従って固形分量を多くした際でも著しい粘度上昇は発現しにくい。また、顔料等に代表される無機物粉体を通常より過剰に投入しても、第1〜3の本発明のポリビニルセタールは無機物間の凝集力を制御するだけの無機物に対する吸着力を備えた樹脂であるためハイソリド化した際にも充分な分散安定性を示す。また、凝縮物から多くの希釈物を得ることが可能であるため輸送コストの削減も同時に達成することが可能である。

第4の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルセタールをバインダーとすることを特徴とするインクである。

第1〜3の本発明のポリビニルセタールは顔料の分散性が優れている。そのため、第1〜3の本発明のポリビニルセタールをバインダーとして用いれば従来のポリビニルセタール系インクで弱点とされていたカラーストレングスが強いインクを得ることができる。また、特に経時での粘度安定性、顔料分散性が驚くほど優れるため、従来のポリビニルセタール系インクで弱点とされていた経時での増粘又は減粘を防ぐことができ、高濃縮インクでも長期保存性の良い光沢のあるインクを得ることができる。また、低粘度に希与するようなバインダーとブレンドすることによって、低粘度であって、かつ、顔料分散性が優れたバインダーを得ることができる。また、更に他の特性を示すバインダーとブレンドすることによって更に他の機能を付与することもできる。上記顔料としては、例えば、無機系又は有機系の顔料が挙げられる。上記無機系顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック等が挙げられる。上記有機系顔料としては、例えば、ジアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料等が挙げられる。

特に、第 1 ～ 3 の本発明のポリビニルセアールは、カーミン 6 B に代表される溶性アゾ顔料や銅フタロシアニンブルーといったフタロシアニン系顔料において、顔料分散性、顔料分散安定性、特に分散安定性に優れた性能を発揮する。また、粘性挙動に対しては先行技術に例示された変性構造の樹脂を用いた低粘度品と同等の粘度が得られるだけでなく、先行技術に例示された構造の樹脂では経時での粘度上昇が非常に高くなり易いが、このバインダー系では経時での粘度上昇が極めて低く抑えることが可能である。

第4の本発明のインクにおけるポリビニルセタールの配合量としては、5～25重量%が好ましく、より好ましくは10～20重量%である。また、第2の本発明のインクにおける顔料の配合量は、濃縮インクの場合で20～30重量%が好ましく、希釈されたインク製品として10～15重量%が好ましい。

25 上記インクには、顔料、ポリビニルアセタール以外に溶剤、その他必要に応じて、接着促進剤、遅延剤、可塑剤、充填剤、ワックス、相溶化剤、界面活性剤、分散剤、粘着性付与剤等が添加されてもよい。

第5の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルセタールをバインダーとする塗料である。塗料についてもインクと同様の性能を得ることができる。

第6の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタールからなる分散剤である。例えば、第1～3の本発明のポリビニルアセタールを他の樹脂に少量添加することにより、分散性が向上したバインダーとして用いることができる。

第7の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタールをバインダーとする熱現像性感光材料である。第1～3の本発明のポリビニルアセタールをバインダーとすることにより、第7の本発明の熱現像性感光材料は銀塩の分散性が向上し、画像特性の優れたものとなる。

第7の本発明の熱現像性感光材料を製造する方法としては、例えば、第1～3の本発明のポリビニルアセタール、有機銀塩、還元剤及び溶剤をボールミルで分散させた後、必要に応じて、更にハロゲン化銀、ハロゲン化銀形成成分及び各種添加剤を加えてボールミルで分散させて分散液を調製し、この分散液を支持体上に有機銀塩が規定の量となるように塗布し、溶剤を蒸発させる方法等が挙げられる。

上記有機銀塩としては、光に比較的安定な無色又は白色の銀塩であって感光したハロゲン化銀の存在化で80℃以上に加熱された時に還元剤と反応して銀を生ずるものであれば特に限定されず、例えば、メルカプト基、チオン基又はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩、ベンゾトリアゾール銀等が挙げられる。具体的には、例えば、3-メルカプト-4-フエニル1, 2, 4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプト-ベンヅイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアゾールの銀塩、1-フエニル-5-メルカプトチアゾールの銀塩、2-メルカプトベンゾチアゾールの銀塩、チオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩等のジチオカルボン酸の銀塩；チオアミド銀、チオピリジン銀塩ジチオヒドロキシベンゾールの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、メルカプトオキサジアゾールの銀塩、カブリン酸銀、ラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、ベヘン酸銀、マレイン酸銀、ヒドロキシステアリン酸銀、アジピン酸銀、セバシン酸銀、コハク酸銀、酢酸銀、酪酸銀等の脂肪族カルボン酸銀；チオンカルボン酸銀、チオエーテル基を有する脂肪族カルボン酸銀、テトラザインデンの銀塩、S-2-アミノフエニルチオ硫酸銀、含金属ミノアルコール、有機金属キレート等が挙げられる。なかでも、脂肪族カルボン酸の銀塩が好ま

しく、ベヘン酸銀がより好ましい。

上記有機銀塩の粒子径は、0.01～10μmが好ましく、0.1～5μmがより好ましい。

第1～3の本発明のポリビニルアセタールは有機銀に対して重量比で1:10～1:100で用いることが好ましく、より好ましくは1:5～5:1で用いる。

上記還元剤としては特に限定されず、用いられる有機銀塩により適宜選択され、例えば、置換フェノール類、ビスフェノール類、ナフトール類、ビスナフトール類、ポリヒドロキシベンゼン類、ジ又はポリヒドロキシナフトレン類、ハイドロキノンモノエーテル類、還元性糖類、芳香族アミノ化合物、ヒドロキシアミン類、ヒドラジン類等が挙げられる。

上記溶剤としては、ポリビニルアセタールを溶解するものであって、水分の含有量が殆どないものが好適に用いられる。具体的には、ケトン、エステル類が好ましく、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等がより好適である。なお、溶剤としてエタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等を用いる場合は、脱水したものが好ましい。

上記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリビニルアセタールセルロースエステル等の樹脂フィルム、ガラス、紙、アルミニウム板等の金属板等が挙げられる。

上記支持体に塗布される有機銀の量としては、銀量として支持体1m²あたり0.1～5gであることが好ましい。0.1g未満であると、画像濃度が低くなることもあり、5gを超えても画像濃度の向上は見られずコスト的に不利となる。より好ましくは0.3～3gである。

また、銀により黒色画像を形成させる場合には、色調剤が添加されても良い。

また、カラー画像を形成させる場合には、カラーカプラー、ロイコ染料等が添加されても良い。更に、場合により増感剤等が添加されても良い。

第8の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタール、セラミック粉末、可塑剤、及び、溶剤を含有するセラミックグリーンシート用スラリーである。

第8の本発明のセラミックグリーンシート用スラリー中における第1～3の本発明のポリビニルアセタールの配合量は、3～15重量%であることが好ましい。

19

3重量%未満であると、セラミック粉末全体に分散されるポリビニルアセタールが不十分となるため得られるセラミックグリーンシートの柔軟性が不十分で、焼成後にクラック等が発生しやすくなる。15重量%を超えると、得られたセラミックグリーンシートを焼成する際の収縮率が大きくなることもある。

- 5 上記セラミック粉末としては従来公知のものを用いることができ、例えば、アルミナ、ジルコニア、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、マグネシア、サイアロン、結晶化ガラス、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の粉末が挙げられる。これらのセラミック粉末は単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、これらのセラミック粉末に、
- 10 $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO}$ 系、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系又は $\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系等のガラスフリットを添加しても良い。

上記セラミック粉末の粒子径は特に限定されないが、 $5\mu\text{m}$ 以下の薄層のグリーンシートを作製するのに用いる場合には、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

上記セラミック粉末は、セラミックグリーンシート用スラリー中に30~80重量%の範囲で配合することが好ましい。30重量%未満であると、粘度が低くなりすぎてシートを成形する際のハンドリング性が悪くなることがあり、80重量%を超えると、粘度が高くなりすぎて混練性が低下することがある。

- 20 上記可塑剤としては、第1~3の本発明のポリビニルアセタールとの相溶性に優れているものであれば特に限定されず、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル系、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル系、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等の樹脂酸エステル系、ブチルフタルリグレート、トリエチレングリコール-2-エチルブチレート等のグリコール誘導体等が挙げられる。これらの可塑剤は単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

上記可塑剤は、セラミックグリーンシート用スラリー中に0.1~10重量%配合することが好ましい。0.1重量%未満であると、得られたセラミックグ

20

リーンシートの柔軟性が不十分となることがあり、10重量%を超えると、セラミックグリーンシートに成形する際のハンドリング性が悪くなることもある。

上記溶剤としては、ポリビニルアセタールを溶解し、セラミックグリーンシート用スラリーに適度な混練性を与えるものであれば特に限定されず、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール等のアルコール類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。上記溶剤は、セラミックグリーンシート用スラリー中に20~80重量%配合することが好ましい。

- 10 第8の本発明のセラミックグリーンシート用スラリーには、目的を達成し得る範囲内で、必要に応じて、潤滑剤、分散剤、解膠剤、濡れ剤、帯電防止剤、消泡剤等を含ませても良い。

第8の本発明のセラミックグリーンシート用スラリーを必要に応じて脱泡した後、剥離性のポリエスチルフィルム、鋼板のプレート等の支持体上に塗布し、加熱、乾燥により有機溶剤を除去することによりセラミックグリーンシートを作製することができる。かかるセラミックグリーンシートもまた、本発明の1つである。

- 第9の本発明は、第1~3の本発明のポリビニルアセタール、加水分解性オルガノシラン化合物又はその加水分解物、有機金属アルコキシド化合物、無機微粒子、及び、硬化触媒を含むプラステックレンズ用プライマー組成物である。

第9の本発明のプラステックレンズ用プライマー組成物中における第1~3の本発明のポリビニルアセタールの配合量としては0.1~20重量%が好ましい。0.1重量%未満であると、得られるプライマー層が薄くなりすぎ衝撃強度の改善が不十分となることがあり、20重量%を超えると、粘度が高くなりすぎプラステック光学部品への塗布が困難になったり、プライマー層が厚くなりすぎ塗布面の均一性が失われたりすることがある。好ましくは1~10重量%である。

上記加水分解性オルガノシラン化合物又はその加水分解物は架橋剤としての役割を有する。すなわち、加水分解性オルガノシラン化合物中の加水分解基が加水分解してシラノール基が生成し、上記有機金属アルコキシド化合物と反応し、更

23

る。有機金属アルコキシシド化合物には、加水分解で生じたオルガノシラン化合物中のシランオール基とポリビニルアセタール中の水酸基との脱水縮合反応を促進する触媒としての作用と、オルガノシラン化合物とともに加水分解縮合する架橋剤としての作用があるものと考えられる。

- 5 上記有機金属アルコキシシド化合物としては、例えば、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、アルミニウムジプロポキシジアセチルアセトネート、アルミニウムジプロポキシドエチルアセトネート、アルミニウムジブトキシジアセチルアセトネート、アルミニウムジブトキシドエチルアセトネート、チタニウムジブトキシジアセチルアセトネート、チタニウムジブトキシドエチルアセトネート、チタニウムジブトキシドビス（アセチルアセトネート）、チタニウムジブトキシドビス（アセチルアセトネート）、チタニウムジブトキシドビス（アセチルアセトネート）、チタニウムジブトキシドビス（エチルアセトネート）、チタニウムジブトキシドビス（エチルアセトネート）等が挙げられる。なかでも、チタニウムアルコキシシドが好適に用いられる。これらの有機金属アルコキシシド化合物は単独で用いてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

- 20 上記有機金属アルコキシシド化合物の配合量としては、0.01～10重量%であることが好ましい。より好ましく0.1～3重量%である。また、オルガノシラン化合物に対しては、50モル%以下であることが好ましい。50モル%を超えると、得られるプライマー層の耐衝撃性が低下することがある。

- 上記無機微粒子としては、例えば、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 CoFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 等の化合物酸化物微粒子、又は（ Ba 、 Sr ） TiO_3 、 Sr （ Ti 、 Zr ） O_3 、（ Mn 、 Zn ） Fe_2O_4 等の化合物酸化物固溶体微粒子等が挙げられる。これらの無機微粒子は単独で用いてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。これら化合物酸化物微粒子又は化合物酸化物固溶体微粒子は、相当する金属のアルコキシシド化合物からゾル-ゲル法により容易に調製することができる。

24

上記無機微粒子の平均粒子径は、1～300nmであることが好ましい。300nmを超えると、光の散乱によりレンズの曇りが生ずる可能性がある。より好ましくは1～50nmである。

- 5 上記無機微粒子の配合量は固形分濃度として0.1～30重量%であることが好ましい。無機微粒子の種類及び添加量は、得られるプライマー層の屈折率がプラスチックレンズの屈折率に一致するか又は極めて近くなるように選択される。例えば、屈折率が1.60以上の高屈折率プラスチックレンズ基材の場合には、第1～3の本発明のポリビニルアセタール1重量部に対して無機微粒子を1～5重量部添加するのが好ましい。

- 10 上記硬化触媒としては、オルガノシラン化合物、有機金属アルコキシシド化合物の加水分解縮合物及びポリビニルアセタール中の水酸基との脱水縮合、及び、シランオール基間の脱水縮合反応を促進するものであれば特に限定されず、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジブトレート、ジブチルスズジブテート等の有機スズ化合物；プロピルアミン、ブチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルグアニジン、メチルイミダゾール、ジメチルアミン等の有機アミン類；アルミニウムアセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネート等の有機金属錯体等が挙げられる。なかでも、有機スズ化合物が好適である。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

- 20 上記硬化触媒の添加量としては、0.002～10重量%であることが好ましく、0.005～1重量%であることがより好ましい。

- 第9の本発明のプラスチックレンズ用プライマー組成物の溶媒としては、ポリビニルアセタールをよく溶解し、無機微粒子をよく分散できるものであれば特に限定されず、例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類等が挙げられる。なかでも、メクノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブが好適に用いられる。これら溶媒は単独で用いられなくてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

また、第9の本発明のプラスチックレンズ用プライマー組成物には、オルガノ

25

シラン化合物の加水分解に必要な成分として水が添加される。水の添加量としては0.1～20重量%が好ましい。0.1重量%未満であるとブライマー溶液の使用可能時間が短くなることがあり、20重量%を超えると、ブライマー塗布面の平滑性が失われることがある。

5 また、第9の本発明のプラスチックレンズ用ブライマー組成物は更に、塗布性の改善を目的とした各種レベリング剤；耐候性の向上を目的とした紫外線吸収剤や酸化防止剤；染料、顔料、フォトクロミック染料、フォトクロミック顔料等の、膜性能を高めたり機能を付加するための公知の添加剤を併用することができる。

第9の本発明のプラスチックレンズ用ブライマー組成物をプラスチック光学部品上へ塗布する方法としては特に限定されず、例えば、スピニング法、ディッピング法等の公知の方法を用いることができる。塗布を行うプラスチック光学部品の表面は必要に応じてアルカリ処理、プラズマ処理、紫外線処理等の前処理を行っておくことが好ましい。上記プラスチック光学部品としては、その素材、成型方法ともに特に限定されない。

15 上記プラスチック光学部品表面に塗布したプラスチックレンズ用ブライマー組成物を硬化させてブライマー層を形成させるには、50～120℃、好ましくは70～110℃で1～60分加熱すればよい。加熱処理により塗布されたプラスチックレンズ用ブライマー組成物中の加水分解されたオルガノシラン化合物、及び、オルガノシタネート化合物の加水分解縮合物とポリビニルアセタール中に含まれる水酸基とが脱水縮合してポリビニルアセタール分子が架橋されるとともに、縮合反応により生成した水及び予めブライマー組成物中に含まれていた有機溶媒と水が蒸発して、プラスチック光学部品表面に3次元的に架橋されたポリビニルアセタールのブライマー層が形成される。

25 上記ブライマー層を設けたプラスチック光学部品は、その表面硬度を向上させる目的でハードコート層を公知の方法で成膜することもできる。プラスチックレンズ基材の両表面上にハードコート層が形成されてなるプラスチックレンズであって、上記プラスチックレンズ基材とハードコート層との間に第9の本発明のプラスチックレンズ用ブライマー組成物を用いてなるブライマー層が形成されているプラスチックレンズもまた、本発明の1つである。更にハードコート層を設け

26

た表面に反射防止膜を有する無機化合物の蒸着膜を公知の方法で成膜してもよい。

第9の本発明のプラスチックレンズ用ブライマー組成物からなるブライマー層を設けたプラスチック光学部品の耐衝撃性が著しく向上する理由は、プラスチックレンズ用ブライマー組成物中の主成分である第1～3の本発明のポリビニルアセタールが高度な柔軟性を有することに加え、第1～3の本発明のポリビニルアセタール中の水酸基と脱水縮合反応が起こることによる分子間又は分子内での架橋により高度な弾性率が発現するため、プラスチック光学部品に対して衝撃があった際にそのエネルギーを吸収することができると考えられる。また、第7の本発明のプラスチックレンズ用ブライマー組成物からなるブライマー層は3次元的に架橋しているため、湿式法によるハードコートを行う際にもポリビニルアセタールその他の物質がハードコート液に溶解し、ハードコート液を汚染することもない。また、第1～3の本発明のポリビニルアセタールが適度な水酸基を有し、更に、イオン性基を分子中に有しているため、3次元架橋が可能であると同時にブライマー層とプラスチック光学部品及びブライマー層とハードコート層との充分な密着性を達成しているものと考えられる。

第10の本発明は、支持体上にインク受容層が設けられている水性インク用記録材であって、前記インク受容層は、第1～3の本発明のポリビニルアセタールと、水溶性エポキシ系化合物と、ケイ酸、シリカ、カオリン、クレー、アルミナ、炭酸カルシウム、ゼオライト、酸化チタン、タルク及び球状高分子からなる群より選択した少なくとも1種の微粒子とを含有する組成物からなる水性インク用記録材である。

上記支持体としては特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリカーボネート、ABS等の合成樹脂等からなるフィルム又はシート；織布、不織布、繊維、布、合成紙、ガラス板、金属板、木材等からなるものが挙げられる。また、上記支持体は、支持体とインク受容層との密着性を高めるために、支持体表面をコロナ放電処理により予め酸化処理したり、支持体上に接着性樹脂層を設けたりしてもよい。

上記インク受容層は、第1～3の本発明のポリビニルアセタールを主成分とし、

水溶性エポキシ系化合物と微粒子とを含む樹脂組成物により構成される。

上記水溶性エポキシ系化合物としては、エポキシ基を2個以上持った水溶性エポキシ化合物が好適であり、例えば、1, 4-ブタンジオールグリシジルエーテル、ビスフェノールAエピクロヒドリンエポキシ樹脂、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン、ポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

上記水溶性エポキシ系化合物の配合量としては、第1～3の本発明のポリビニルセタール100重量部に対して、15～40重量部であることが好ましい。15重量部未満であると、水性顔料インクの定着性が不十分となることがあり、40重量部を超えると、ポリビニルセタールと水溶性エポキシ化合物との反応が進みすぎて耐水性が強くなり、水性染料インクが受容層表面ではじかれる原因となることがある。

上記微粒子としては、ケイ酸、シリカ、カオリン、クレイ、アルミナ、炭酸カルシウム、ゼオライト、酸化チタン、タルク及び球状高分子からなる群から選択した少なくとも1種が用いられる。

上記球状高分子としては特に限定されず、例えば、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルメタクリル酸エチル共重合体、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ナトリウム等が挙げられる。

上記微粒子の平均粒子径は、5～25 μm であることが好ましい。5 μm 未満であると、微粒子を添加したことによる吸湿時の耐ブロッキング性向上効果が十分に得られないことがあり、25 μm を超えると、微粒子の粒子径が大いいために透明性や光沢性が低下することがある。

上記微粒子の配合量としては、第1～3の本発明のポリビニルセタールと上記水溶性エポキシ系化合物との固形分の合計100重量部に対し、0.1～1.0重量部であることが好ましい。0.1重量部未満であると、微粒子を添加した

ことによる吸湿時の耐ブロッキング性向上効果が十分に得られないことがあり、1.0重量部を超えると、透明性や光沢性が低下することがある。

上記インク受容層を構成する組成物には、第10の本発明の目的を阻害しない範囲で、各種添加物を添加しても良い。上記添加剤としては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、界面活性剤、紫外線吸収剤、顔料分散剤、消泡剤、防腐剤、pH調整剤、ブロッキング防止剤等が挙げられる。

第10の本発明の水溶性インク用記録材は、上記支持体上に第1～3の本発明のポリビニルセタール、上記水溶性エポキシ系化合物、及び、上記微粒子からなる水性インク用記録材用組成物を塗布し、乾燥してインク受容層を形成させることにより作製することができる。上記水性インク用記録材用組成物の調製方法としては特に限定されず、例えば、ポリビニルセタールに上記水溶性エポキシ系化合物及び微粒子等を添加し充分に混練することにより得られる。

上記水性インク用記録材用組成物の上記支持体上への塗布方法としては特に限定されず、例えば、ロールコート法やブレードコート法等の公知の方法を用いることができる。

上記水性インク用記録材用組成物の塗布量としては、乾燥後に形成されるインク受容層が0.5～25 g/m^2 となるような範囲が好ましい。0.5 g/m^2 未満であると、インク吸収量が充分でなく滲みが発生することがあり、25 g/m^2 を超えると、高湿度雰囲気下における吸湿性が高くなるため、耐水性が低下したり、記録材が筒状に曲がるカール現象が発生したりすることがある。

上記水性インク用記録材用組成物の乾燥温度としては、80～150℃が好ましい。80℃未満であると、ポリビニルセタールに含有されるイオン性基と水溶性エポキシ系化合物とが反応しにくいため耐水性が不十分となることあり、150℃を超えると、インク受容層が熱により劣化したり、ポリビニルセタールと水溶性エポキシ系化合物との反応が進行しすぎてインク吸収性が低下したりすることがある。また、上記水性インク用記録材用組成物の乾燥時間は、1～10分間が好ましい。1分間未満であると、インク受容層自身の乾燥が不十分になることがあり、かつ、ポリビニルセタールと水溶性エポキシ系化合物との反応

がしにくくなるため耐水性が悪くなる。10分間を超えると、ポリビニルアセタールと水溶性エポキシ系化合物との反応が進行しすぎてインク吸収性が低下することがある。

第10の本発明の水溶性インク用記録材は、第1～3の本発明のポリビニルアセタールを主成分とし、これに上記水溶性エポキシ系化合物及び上記微粒子を加えた組成物によりインク受容層が構成されているので、水性染料インクまたは水性顔料インクのいずれを用いて印字した場合であっても、鮮明な印字を得ることができる。また、 $\Delta 0$ サイズ以上のワイドフォーマット用のインクジェット方式のプリンターに用いた場合のように、単位面積あたりの付着インク量が多いプリンターで印字した場合であっても、ポリビニルアセタール中に官能基（特に、イオン性基）を含有しているため、インクの滲みやビーディングが発生し難く、インク定着性に優れている。

上記水性染料インクとしては特に限定されず、例えば、水溶性染料、水、その他の水混和性有機溶媒、湿潤剤、染料可溶化剤及び防曇剤等からなるもの等が挙げられる。また、上記水性顔料インクとしては特に限定されず、例えば、顔料、水、水混和性有機溶媒、湿潤剤、顔料分散剤、防曇剤等からなるもの等が挙げられる。

第11の本発明は、第1～3の本発明のポリビニルアセタール、熱硬化性樹脂、及び、溶剤を含有する金属箔用接着剤である。

上記熱硬化性樹脂としては、プリント回路基板用接着剤に常用されているものであれば公知のものを用いることができるが、一般にはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等が好適に用いられる。これらは単独で用いられなくてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、熱硬化性を更に向上させるために、各種多官能イソシアネート化合物を同時に使用してもよい。

第1～3の本発明のポリビニルアセタールと上記熱硬化性樹脂との配合比率は、重量比で1:4～4:1であることが好ましい。ポリビニルアセタールの比率が少なくなると、接着剤層の可とう性が不足して剥離強度が低下することがあり、

多くなると接着剤層の硬化度が不足してはんだ耐熱性が低下することがある。

上記溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらは単独で用いられなくてもよく、2種以上が併用されてもよい。

第11の本発明の金属箔用接着剤は、第1～3の本発明のポリビニルアセタール、上記熱硬化性樹脂及び溶剤を従来公知の方法で混合することにより得ることができる。また、第11の本発明の金属箔用接着剤には、必要に応じて、プリント回路基板用接着剤で慣用されている適宜の安定剤、酸化防止剤、架橋剤、硬化触媒、難燃剤等の添加剤を配合しても良い。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1)

5 Lのセパラブルプラスチックに蒸留水2749.7 mLに片末端が90%以上カルボン酸変性されたポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%）273.9 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。次いで液温を25℃まで下げて、触媒として35%濃塩酸70.3 gを一括投入した。その後更に冷却し、数回に分けてn-ブチルアルコール176.1 gを添加した。途中、反応促進のために35%濃塩酸を230 mL希釈して添加し、25℃付近に温度上げて5時間この温度に保って、得られた白色粉末を沈殿させた。次に、得られた白色粉末を50℃、4時間水洗し、pHが7以上となるように炭酸ナトリウム水溶液で中和した。その後、脱イオン水で洗浄し、濾過、乾燥して、ポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は70.4モル%、アセチル基含有量は1.2モル%、ビニルアルコール単位は28.4モル%であった。

(実施例 2)

5 Lのセパブルフラスコに蒸留水 2747.8 mLに片末端が90%以上カルボン酸変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 27.4 gと末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.0モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 27.4 gと末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.0モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 248.4 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。次いで液温を25℃まで下げて、触媒として3.5%硫酸70.3 gを一括投入した。その後更に冷却し、数回に分けてn-ブチルアルコール76.0 gを添加した。以下は実施例1同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は71.3モル%、アセチル基含有量は1.0モル%、ビニルアルコール単位は27.7モル%であった。

15 (実施例 3)

5 Lのセパブルフラスコに蒸留水 2748 mLに片末端が90%以上カルボン酸変性されたカルボン酸変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 54.8 gと末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.0モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 220.8 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。以下は実施例2と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は71.0モル%、アセチル基含有量は1.1モル%、ビニルアルコール単位は27.9モル%であった。

(実施例 4)

5 Lのセパブルフラスコに蒸留水 2748.2 mLに片末端が90%以上カ

ルボン酸変性されたカルボン酸変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 82.2 gと末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.0モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 193.2 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。以下は実施例2と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は72.0モル%、アセチル基含有量は1.1モル%、ビニルアルコール単位は26.9モル%であった。

(実施例 5)

5 Lのセパブルフラスコに蒸留水 2748 mLに片末端が90%以上カルボン酸変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 136.9 gと末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.0モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 138.7 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。以下は実施例2と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は72.0モル%、アセチル基含有量は1.1モル%、ビニルアルコール単位は26.9モル%であった。

(実施例 6)

5 Lのセパブルフラスコに蒸留水 2749 mLに片末端が90%以上カルボン酸変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 205.6 gと末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量1.0モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 69 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。以下は実施例2と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は72.0モル%、アセチル基含有量は1.3モル%、ビニルアルコール単位は26.7モル%であった。

5 (比較例1)

5 Lのセバアラブラスコに蒸留水2747.9 mLに末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製；アセチル基含有量1.0モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 275.6 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。次いで液温を25℃まで下げて、触媒として35%濃塩酸を70.4 g一括投入した。以下は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は67.2モル%、アセチル基含有量は0.9モル%、ビニルアルコール単位は31.9モル%であった。

(実施例7)

5 Lのセバアラブラスコに蒸留水2749 mLに片末端が90%以上カルボン酸変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製；アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 136.9 gと末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製；アセチル基含有量3.3モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 139.5 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。以下は実施例2と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は69.0モル%、アセチル基含有量は2.3モル%、ビニルアルコール単位は28.7モル%であった。

(比較例2)

5 Lのセバアラブラスコに蒸留水2747.2 mLに末端が変性されていない

い未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製；アセチル基含有量3.3モル%、酢酸ソーダ含有量0.1%) 276.0 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。次いで液温を25℃まで下げて、触媒として35%濃塩酸を70.4 g一括投入した。以下は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は66.3モル%、アセチル基含有量は3.0モル%、ビニルアルコール単位は30.7モル%であった。

10 (実施例8)

片末端が90%以上カルボン酸変性されたポリビニルアルコールの代わりにミノ基変性されたポリビニルアルコールを用いたこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は70.0モル%、アセチル基含有量は1.1モル%、ビニルアルコール単位は28.9モル%であった。

(実施例9)

片末端が90%以上カルボン酸変性されたポリビニルアルコールの変わりに両末端が官能基変性されたポリビニルアルコールを用いたこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は71.0モル%、アセチル基含有量は1.1モル%、ビニルアルコール単位は29.1モル%であった。

(実施例10)

片末端が90%以上カルボン酸変性されたポリビニルアルコールの変わりに片末端にカルボン酸を二つ持つポリビニルアルコールを用いたこと以外は実施例1

と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は70.0モル%、アセチル基含有量は1.2モル%、ビニルアルコール単位は28.8モル%であった。

5

(実施例11)

片末端が90%以上カルボン酸変性されたポリビニルアルコールの代わりに主鎖中にカルボン酸を1つ含むポリビニルアルコールを用いたこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

10 なお、得られたポリビニルアセタール樹脂の重合度は220、アセタール化度は70.0モル%、アセチル基含有量は1.0モル%、ビニルアルコール単位は29.0モル%であった。

15 実施例1～11及び比較例1、2で得られたポリビニルアセタール4.4gとエタノール25.6gをガラスびんに入れ一昼夜撹拌し、次いで、顔料10gとガラスビーズを投入し、ペオントシエイクー (Red Devil社製) にて90分間振とうして顔料分散を行った。次いで、酢酸エチル8.5gを追加投入し、さらに添加剤を少量投入して60分間振とうを行うことによりインクを作製した。

20 なお、ガラスビーズは、ポリビニルアセタール、エタノール及び酢酸エチルの合計重量に対して1.5倍量の重量投入した。

得られたインクにつき下記の性能評価を行った。結果を表1に示した。

(1) インク粘度の測定

25 得られたインクをメカニカルスベクトルメータ (レオメトリックス社製「RM S-800J」) を用いてせん断速度1000S⁻¹時の粘度 (mPa) を測定した。ジオメトリーは二軸円筒型を使用し、測定温度25℃にて行った。

測定はサンプルを二軸円筒型の容器にビベットにて必要量挿入後、プリシエアをかけて5分間放置した後に行った。

続いて各定常ずり速度をサンプルにかけた。定常ずり速度は、まず低速側 (1S⁻¹) から高速側 (1000S⁻¹) にせん断速度をかけた後、更に高速側から低速側へせん断速度をかけた。流体の粘度挙動は高速せん断速度をかけた後の粘度値とした。得られた粘度について、以下の基準により評価した。

- 5 ◎：粘度が100MPa以下であるもの
○：粘度が200MPa以下であるもの
×：粘度が200MPaを超えるもの

(2) 顔料の分散性の評価

10 パーコーターにて赤色インクをPETフィルム (厚さ125μm; 東洋紡社製) 上に塗布し、塗膜の白化現象を防ぐために、ドライヤーを用いて直ちに乾燥した。続いて塗膜の膜厚チェックを行い、光沢度計 (スガ試験機社製) を用いて60度光沢度を測定し、以下の基準により評価した。

- ◎：60度光沢度が100以上であるもの
15 ○：60度光沢度が80以上100未満であるもの
△：60度光沢度が70以上80未満であるもの
×：60度光沢度が70未満であるもの

(3) インクの経時変化

20 6ヶ月後のインクの状態を再現する加速促進試験として、40℃で72時間放置した後に、上述の(1)及び(2)の方法によりインク粘度及び60度光沢度を測定した。

(1) で求めたインクの粘度との変化率 (粘度比) を算出し、以下の基準によりインク粘度の経時変化を評価した。なお、試験前後の変化率 (粘度比) が15%未満であれば、インクとしての性能を満たすと判断できる。より好ましくは10%未満である。

- ◎：変化率が10%未満
○：変化率が10%以上、15%未満

△：変化率が15%以上、25%未満
×：変化率が25%以上

また、(2)で求めた60度光沢度との変化率を算出し、これをインクの顔料分散性の経時変化と考えて、以下の基準により評価した。なお、試験前後の60度光沢度の変化率が10%未満であれば、インクとしての性能を満たすと判断できる。より好ましくは5%未満である。

◎：変化率が5%未満
○：変化率が5%以上、10%未満
△：変化率が10%以上、15%未満
×：変化率が15%以上

表1

	インク粘度 (mPa)	顔料分散性	インクの経時変化 (40℃、72時間)
実施例1	39	○	○
実施例2	41	○	◎
実施例3	35	○	◎
実施例4	45	◎	○
実施例5	47	◎	◎
実施例6	41	○	◎
比較例1	50	△	△
実施例7	50	◎	○
比較例2	47	△	△
実施例8	41	◎	○
実施例9	47	○	○
実施例10	49	○	○
実施例11	42	○	○

(実施例12)

5 Lセパブルプラスチック中の蒸留水2749、7 mLに片末端が90%以上カルボキシシル基変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製；アセチル基含有

量1、1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%) 273.9 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。次いで液温を25℃まで下げて、触媒として35%濃塩酸70.3 gを一括投入した。その後更に冷却し、数回に分けてn-ブチルアルデヒド176.1 gを添加した。途中、反応促進のため35%濃塩酸を230 mLに希釈して添加し、25℃付近に温度上昇してこの温度で5時間保ち、得られた白色粉末を沈殿させた。

次に、得られた白色粉末を50℃で4時間水洗し、pHが7以上となるように炭酸ナトリウム水溶液で中和した。その後、脱イオン水で水洗し、濾過、乾燥して、ポリビニルアセタールを得た。

10 得られたポリビニルアセタールをエタノールとトルエンとの混合溶剤〔エタノール：トルエン=1：1 (重量比)〕に溶解して、溶液中の樹脂濃度を約10重量%とし、その溶液を用いてポリビニルアセタールのフィルムを作製した。このフィルムを真空中60℃で2～3時間乾燥して溶剤を完全に除去し、徐冷した後、FT-IR (ホリバ社製) を用いて測定することにより組成比を算出した。この方法により、得られたポリビニルアセタールの重合度は220、アセタール化度は70.4モル%、アセチル基含有量は1.2モル%、ビニルアルコール単位は28.4モル%であることが判った。

更に、得られたポリビニルアセタール4.4 gとエタノール25.6 gをガラスびんに入れ一昼夜攪拌し、次いで、顔料10 gとガラスビーズを投入し、ベントシェイカー (Red Devil社製) にて90分間振とうして顔料分散を行った。次いで、酢酸エチル8.5 gを追加投入し、さらに添加剤を少量投入して60分間振とうを行うことにより濃縮された赤色インクを作製した。なお、ガラスビーズは、ポリビニルアセタール、エタノール及び酢酸エチルの合計重量に対して1.5倍量の重量投入した。また、顔料としては、赤色顔料 (Red 57 ; 1、チバ社製「Irgarite Rubine 4BTL」) を使用した。

この赤色インクについて、上述の方法により粘度、顔料の分散性、及び、インクの経時変化を測定した。結果を表2に示した。

(比較例 3)

5 Lセバラブルフラスコ中の蒸留水 2747.9 mL に末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量 1.0 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%) 275.6 g を投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

得られたポリビニルアセタールを用いて実施例 12 と同様にして赤色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 2 に示した。

10 (実施例 13)

5 Lセバラブルフラスコ中の蒸留水 2772.3 mL に片末端が 90% 以上カルボキシシル基変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量 3.2 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%) 277.8 g を投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例 12 と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

得られたポリビニルアセタールを用いて実施例 12 と同様にして赤色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 2 に示した。

(比較例 4)

20 5 Lセバラブルフラスコ中の蒸留水 2774.2 mL に主鎖がカルボキシシル基変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量 3.2 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%) 275.9 g を投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例 12 と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

25 得られたポリビニルアセタールを用いて実施例 12 と同様にして赤色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 2 に示した。

(比較例 5)

5 Lセバラブルフラスコ中の蒸留水 2777.4 mL にポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量 2.8 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%、末端が官能基で変性されていない未変性ポリビニルアセタール) 272.8 g を投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例 12 と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

5 得られたポリビニルアセタールを用いて実施例 12 と同様にして赤色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 2 に示した。

(実施例 14)

10 5 Lセバラブルフラスコ中の蒸留水 2748 mL に片末端が 90% 以上カルボキシシル基変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量 1.1 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%) 136.9 g と末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量 1.0 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%、重合度 230) 138.7 g を投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例 12 と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

得られたポリビニルアセタールを用いて実施例 12 と同様にして赤色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 2 に示した。

20 (実施例 15)

5 Lセバラブルフラスコ中の蒸留水 2748.2 mL に片末端が 90% 以上カルボキシシル基変性されたポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量 1.1 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%) 82.2 g と末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール (クラレ社製; アセチル基含有量 1.0 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%、重合度 230) 193.2 g を投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例 12 と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

得られたポリビニルアセタールを用いて実施例 12 と同様にして赤色インクを

作製し、同様の評価を行った。結果を表2に示した。

(実施例16)

- 5 5 Lセバブフルフラスコ中の蒸留水2748 mLに片末端が90%以上カルボキシ基変性されたポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%）54.8 gと末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量1.0モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%、重合度230）220.8 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例12と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

- 10 得られたポリビニルアセタールを用いて実施例12と同様にして赤色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表2に示した。

(実施例17)

- 15 5 Lセバブフルフラスコ中の蒸留水2748 mLに片末端が90%以上カルボキシ基変性されたポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%）27.4 gと末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量1.0モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%、重合度230）248.4 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例12と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

- 得られたポリビニルアセタールを用いて実施例12と同様にして赤色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表2に示した。

25 (実施例18)

- 5 Lセバブフルフラスコ中の蒸留水2766.4 mLに片末端が90%以上カルボキシ基変性されたポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%）27.4 gと、末端が変性され

ていない未変性ポリビニルアルコール（A）（クラレ社製；アセチル基含有量1.6モル%、酢酸ソーダ含有量1.36重量%、重合度320）213.9 gと、末端が特に性されていないポリビニルアルコール（B）（クラレ社製；アセチル基含有量1.2モル%、酢酸ソーダ含有量0.8重量%、重合度350）213.9 gとを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例12と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

- 5 得られたポリビニルアセタールを用いて実施例12と同様にして赤色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表2に示した。

10 (比較例6)

- 5 Lセバブフルフラスコ中の蒸留水2735.2 mLに主鎖がカルボキシ基変性されたポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量3.2モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%）27.6 gと末端が変性されていない未変性ポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量1.4モル%、酢酸ソーダ含有量1.4重量%、重合度230）256.5 gとを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例12と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

- 得られたポリビニルアセタールを用いて実施例12と同様にして赤色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表2に示した。

20 (比較例7)

- 5 Lセバブフルフラスコ中の蒸留水2751.7 mLにポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量1.4モル%、酢酸ソーダ含有量1.4重量%、重合度230）271.9 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例12と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

- 25 得られたポリビニルアセタールを用いて実施例12と同様にして赤色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表2に示した。

(比較例 8)

5 Lセバラフルプラスコ中の蒸留水 283.5、9 mLにポリビニルアルコール (クラレ社製；アセチル基含有量 1.4 モル%、酢酸ソーダ含有量 1.4 重量%、重合度 230) 28.2、1 g を投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。

5 次いで、液温を 25℃まで降下させ、触媒として 3.5% 濃塩酸 7.5 g を一括投入した。その後数回に分けて n-ブチルアルデヒド 15.4 g を添加した。以後、実施例 12 と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

得られたポリビニルアセタールを用いて実施例 12 と同様にして赤色インクを 10 作製し、同様の評価を行った。結果を表 2 に示した。

(実施例 19)

5 Lセバラフルプラスコ中の蒸留水 273.5、2 mLに主鎖がカルボキシ基 10 変性され、1 分子中に 2 個以上のカルボキシ基を含むユニットをもたないポリビニルアルコール (クラレ社製；アセチル基含有量 1 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%) 28.4、3 g を投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた

15 こと以外は、実施例 12 と同様にしてポリビニルアセタールを得た。得られたポリビニルアセタールを用いて実施例 12 と同様にして赤色インクを 20 作製し、同様の評価を行った。結果を表 2 に示した。

表 2

	インク粘度 (mPa)		顔料分散性	経時変化(40℃、72時間)	
	インク粘度	顔料分散性		インク粘度	顔料分散性
実施例12	153	○	◎	◎	◎
比較例3	58	◎	△	×	○
実施例13	84	◎	◎	◎	◎
比較例4	283	×	◎	◎	◎
比較例5	100	○	×	△	×
実施例14	136	○	○	◎	◎
実施例15	53	◎	○	○	○
実施例16	110	○	○	○	○
実施例17	56	◎	○	△	◎
実施例18	131	○	○	◎	◎
比較例6	111	○	○	×	×
比較例7	54	◎	×	×	◎
比較例8	69	◎	△	△	○
実施例19	110	○	◎	◎	◎

15 (実施例 20)

実施例 12 で作製したポリビニルアセタールを使用し、顔料として青色顔料 (Blue 15: 3、BASF 社製「Helio gen Blue D7080」) を使用したこと以外は、実施例 12 と同様にして青色インクを作製し、同様の 20 評価を行った。結果を表 3 に示した。

(比較例 9)

比較例 3 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 25 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

25 (実施例 21)

実施例 13 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 0 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

(比較例 10)

比較例 4 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

5 (比較例 11)

比較例 5 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

(比較例 12)

10 5 L セバブアルフラスコ中の蒸留水 277.9、2 mL に主鎖がカルボキシシル基変性されたポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量 7、2 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%）27.6、4 g を投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例 12 と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

15 得られたポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

(実施例 22)

20 実施例 14 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

(実施例 23)

5 L セバブアルフラスコ中の蒸留水 274.7、1 mL に片末端が 90% 以上カルボキシシル基変性されたポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量 1.1 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%、重合度 220）13.6、9 g と、末端が水酸基で変性されたポリビニルアルコール（クラレ社製；アセチル基含有量 3.3 モル%、酢酸ソーダ含有量 1.3 重量%、重合度 220）13.9、5 g とを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例 12

と同様にしてポリビニルアセタールを得た。

得られたポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

5 (実施例 24)

実施例 15 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

(実施例 25)

10 実施例 16 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

(実施例 26)

15 実施例 17 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

(実施例 27)

20 実施例 18 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

(比較例 13)

比較例 7 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

25 (実施例 28)

実施例 19 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 20 と同様にして青色インクを作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

表 3

	インク粘度 (mPa)	経時変化 (40℃、72時間)	
		インク粘度	顔料分散性
実施例20	53	○	◎
比較例9	55	○	△
実施例21	39	◎	◎
比較例10	99	x	△
比較例11	47	◎	△
比較例12	59	○	○
実施例22	57	○	◎
実施例23	50	◎	○
実施例24	55	○	○
実施例25	43	◎	○
実施例26	45	◎	○
実施例27	83	△	◎
比較例13	41	◎	△
実施例28	42	◎	◎

5

10

15

(実施例 29)

実施例 12 で作製したポリビニルアセタール 5 g、ペヘン酸銀 5 g、ジェチル
ケトン 40 g を 24 時間ボールミルで混合し、更に N-ラウリル-1-ヒドロキ
シー-2-ナフトアミド 0.2 g を加え、再びボールミルで粉碎して塗工溶液を得
た。

20

得られた塗工溶液を、ポリエステル基材上に乾燥後の厚みが 10 μm となるよ
うに塗布して乾燥した。この塗工面上に、N、N、-ジメチル-pp-フェニレン
ジアミン・硫酸塩 0.5 g、ポリビニルピロリドン 2 g、メタノール 30 mL か
らなる溶液を乾燥後の厚みが 1 μm となるように塗布して乾燥して、熱現像性感
光材料を作製した。

25

得られた塗工溶液について着色の有無、経時安定性を測定し、また、得られた
熱現像性感光材料について画像変化を測定した。結果を表 4 に示した。

(4) 塗工溶液の着色の有無

塗工溶液を、常温で 3 日間室内の蛍光灯下に置き、溶液の着色の有無を観察した。

(5) 塗工溶液の経時安定性評価

5 塗工溶液の経時安定性を、上述の (1) 及び (3) に記載したインクの経時変化
と同様にして粘度測定を用いて行い、以下の基準で評価した。ただし、加速促進
試験は 1 日後、2 週間後という条件で行った。

◎：変化率が 15% 以下のもの

△：変化率が 15% ~ 25% のもの

10 x：変化率が 25% 以上のもの

(6) 熱現像性感光材料の画像変化

熱現像性感光材料を階調パターンフィルムを通して 250 W の高圧水銀等
で 20 cm の距離で 0.3 秒間露光後、120℃ の熱板を用いて 5 秒間加熱して
15 シアン色の良好なパターン画像を得た。得られた画像を白色光にて曝露した後、
画像の変化を観察した。

(比較例 14)

比較例 3 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 29
と同様にして塗工溶液及び熱現像性感光材料を作製し、同様の評価を行った。
結果を表 4 に示した。

(実施例 30)

実施例 13 で作製したポリビニルアセタールを使用したこと以外は、実施例 29
と同様にして塗工溶液及び熱現像性感光材料を作製し、同様の評価を行った。
結果を表 4 に示した。

(比較例 15)

比較例4で作製したポリビニルセタールを使用したこと以外は、実施例29と同様にしてを塗工溶液及び熱現像性感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を表4に示した。

5 (比較例16)

比較例5で作製したポリビニルセタールを使用したこと以外は、実施例29と同様にしてを塗工溶液及び熱現像性感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を表4に示した。

10 (実施例31)

実施例14で作製したポリビニルセタールを使用したこと以外は、実施例29と同様にしてを塗工溶液及び熱現像性感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を表4に示した。

15 (実施例32)

実施例15で作製したポリビニルセタールを使用したこと以外は、実施例29と同様にしてを塗工溶液及び熱現像性感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を表4に示した。

20 (比較例17)

比較例7で作製したポリビニルセタールを使用したこと以外は、実施例29と同様にしてを塗工溶液及び熱現像性感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を表4に示した。

25 (比較例18)

重合度500、酸化度98モル%のポリビニルアルコール100gを700gの蒸留水に加熱溶解した後、20℃に保ち、これに3%塩酸29gを加え、更にブチルアルデヒド14gを添加した。次に12℃まで冷却し、ブチルアルデヒ

ド64gを加えた。樹脂が析出した後、30分間保持し、その後塩酸108gを加え30℃に昇温して10時間保った。反応終了後、蒸留水にて洗浄し、水洗後のポリビニルセタール樹脂分散溶液に水酸化ナトリウムを添加し溶液のpHを7に調整した。溶液を50℃で10時間保持した後、冷却した。この時のpHは6.7であった。次に固形分に対し、100倍量の蒸留水により溶液を水洗し、脱水して乾燥した。得られたポリビニルセタールの残存アセチル基量は1.7モル%、残存水酸基量は21モル%であった。得られたポリビニルセタールを使用したこと以外は、実施例29と同様にしてを塗工溶液及び熱現像性感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を表4に示した。

表4

	着色	塗工溶液		熱現像性感光材料	
		経時安定性		画像変化	
		1日後	2週間後	1日後	2週間後
実施例29	なし	◎	△	変化なし	変化なし
比較例14	あり	×	×	かぶりあり	かぶりあり
実施例30	なし	◎	◎	変化なし	変化なし
比較例15	薄くあり	△	×	かぶりあり	かぶりあり
比較例16	あり	×	×	かぶりあり	かぶりあり
実施例31	なし	◎	△	変化なし	変化なし
実施例32	なし	◎	△	変化なし	変化なし
比較例17	あり	×	×	かぶりあり	かぶりあり
比較例18	あり	×	×	かぶりあり	かぶりあり

(実施例33)

実施例12で作製したポリビニルセタール10重量部をトルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え攪拌溶解した。得られた樹脂溶液に、セラミック粉末として平均粒子径0.4μmのチタン酸バリウム粉末100重量部を加え、ボールミルで36時間混合してチタン酸バリウム粉末を分散させたセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

得られたセラミックグリーンシート用スラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に約6 μ mに塗布し、常温で30分間風乾し、更に熱風乾燥機で60 \sim 80 $^{\circ}$ C、15時間乾燥して有機溶剤を乾燥させ、厚さ3 μ mの薄層のセラミックグリーンシートを得た。

- 5 得られたセラミックグリーンシート用スラリー組成物の経時安定性、得られたセラミックグリーンシートの表面状態を下記のように評価した。結果を表5に示した。

(7) セラミックグリーンシート用スラリー組成物の経時安定性評価

- 10 セラミックグリーンシート用スラリー組成物の経時での安定性を、上述の(1)及び(3)に記載したインクの経時変化と同様にして粘度測定を用いて行い、以下の基準により評価した。ただし、加速促進試験は1日後、2週間後という条件で行った。

- ◎：変化率が15%以下のもの
 15 △：変化率が15% \sim 25%のもの
 ×：変化率が25%以上のもの

(8) セラミックグリーンシートの表面状態の評価

- セラミックグリーンシートより100mm角の試験片を切出し、その表面のくぼみの状態を目視にて観察し、以下の基準で評価した。

- ◎：ほとんどくぼみなし
 △：僅かにくぼみあり
 ×：多数のくぼみがあり

25 (比較例19)

比較例3で作製したポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例33と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物、セラミックグリーンシートを作製し、同様の評価を行った。結果を表5に示した。

(実施例34)

実施例13で作製したポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例33と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物、セラミックグリーンシートを作製し、同様の評価を行った。結果を表5に示した。

(比較例20)

比較例4で作製したポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例33と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物、セラミックグリーンシートを作製し、同様の評価を行った。結果を表5に示した。

(比較例21)

比較例5で作製したポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例33と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物、セラミックグリーンシートを作製し、同様の評価を行った。結果を表5に示した。

(実施例35)

実施例14で作製したポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例33と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物、セラミックグリーンシートを作製し、同様の評価を行った。結果を表5に示した。

(実施例36)

実施例15で作製したポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例33と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物、セラミックグリーンシートを作製し、同様の評価を行った。結果を表5に示した。

(比較例22)

比較例7で作製したポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例33と同様

にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物、セラミックグリーンシート
を作製し、同様の評価を行った。結果を表5に示した。

(比較例23)

5 比較例19で作製したポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例33と同
様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物、セラミックグリーンシー
トを作製し、同様の評価を行った。結果を表5に示した。

表5

	スラリー組成物		シート	
	経時安定性			表面状態
	1日後	2週間後		
実施例33	◎	△	◎	
比較例19	×	×	×	
実施例34	◎	◎	◎	
比較例20	△	×	△	
比較例21	×	×	×	
実施例35	◎	△	◎	
実施例36	◎	△	×	
比較例22	×	×	×	
比較例23	×	×	×	

(実施例37)

5 Lセバブラフラスコ中の蒸留水2749、7 mLに片末端が90%以上
カルボキシシル基変性されたポリビニルアルコール (A) (重合度220; アセチ
ル基含有量1、1モル%、酢酸ソーダ含有量0、1重量%) 4、4 gと末端が特
25 別にカルボキシシル基で制御されていないポリビニルアルコール (B) (重合度2
20; アセチル基含有量1、1モル%、酢酸ソーダ含有量0、1重量%) 271、
2 gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。次いで液温を40℃ま
で下げて、触媒として3.5%濃硫酸70、3 gを一括投入した。その後更に冷却

し、数回に分けてn-ブチルアルデヒド176、1 gを添加した。途中、反応促
進のため3.5%濃硫酸を230 mLに希釈して添加し、温度上昇して一定温度で
5時間保ち、得られた白色粉末を沈降させた。

次に、得られた白色粉末を50℃で4時間水洗し、pHが7以上となるように
5 炭酸ナトリウム水溶液で中和した。その後、脱イオン水で水洗し、濾過、乾燥し
て、ポリビニルアセタールを得た。

なお、得られたポリビニルアセタールの重合度は1800、アセタール化度は
70、4モル%、アセチル基含有量は1、2モル%、ビニルアルコール単位は2
8、4モル%であった。

10 得られたポリビニルアセタールを、水及びイソプロピルアルコールを重量比6
: 4で含む混合溶剤に溶解し、ポリビニルアセタール溶液を調製した。次に、こ
のポリビニルアセタール溶液に、水溶性エポキシ系化合物であるエチレングリコ
ールジグリシジルエーテルをポリビニルアセタール重量100重量部に対して3
0重量部となるように添加してさらに、微粒子のポリメタクリル酸メチル (粒子
15 径: 12 μm) をポリビニルアセタールと水溶性エポキシ系化合物の固形分の合
計100重量部に対して0、4重量部となるように添加し、混合した。しかる後、
得られた樹脂混合物を100 μm厚のPETフィルム上に塗布し、120℃で5
分間乾燥し、乾燥後の重量が12 g/m²のインク受容層を有する水性インク用
記録材を得た。

(比較例24)

5 Lセバブラフラスコ中の蒸留水2747、9 mLにカルボキシシル基を含有
していないポリビニルアルコール (重合度220; アセチル基含有量1、1モル
%、酢酸ソーダ含有量0、1重量%) 275、6 gを投入し、90℃以上に昇温
25 して完全に溶解させたこと以外は、実施例37と同様にしてポリビニルアセタ
ールを得、更に、得られたポリビニルアセタールを用いて水性インク用記録材を作
製した。

(実施例 38)

5 Lセバブラフルラスコ中の蒸留水 2747.9 mL に末端にカルボキシル基をポリビニルアルコール (A) (重合度 220; アセチル基含有量 3 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%) 17.6 g と末端が特別にカルボキシル基で制御されていないポリビニルアルコール (B) (重合度 220; アセチル基含有量 3 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%) 258 g を投入し、90℃ 以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は実施例 37 と同様にしてポリビニルアセタールを得、更に、得られたポリビニルアセタールを用いて水性インク用記録材を作製した。

10

(比較例 25)

5 Lセバブラフルラスコ中の蒸留水 2747.9 mL にカルボキシル基を含有していないポリビニルアルコール (重合度 220、アセチル基含有量 3 モル%、酢酸ソーダ含有量 0.1 重量%) 275.6 g を投入し、90℃ 以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例 37 と同様にしてポリビニルアセタールを得、更に、得られたポリビニルアセタールを用いて水性インク用記録材を作製した。

15

実施例 37、38 及び比較例 24、25 で作製した水性インク用記録材について、下記の方法により耐水性、にじみ、ピーディング、印字部の表面状態、インク移り及び透明性についての性能評価を行った。結果を表 6 に示した。

20

(9) 水性インク用記録材の耐水性

30×30 cm 角のインク受容層を乾燥して形成した後、24 時間経過後に、水性インク用記録材を水道水中に 60 分間浸漬し、引き上げた直後のインク受容層の状態を目視により観察した。以下の評価記号により評価した。

25

○：インク受容層が浸漬前と全く変わらなかった。

△：インク受容層が膨潤し、支持体から一部剥離していた。

×：インク受容層が溶解し、支持体から流出していた。

(10) 水性インク用記録材のにじみ

A0 サイズのインク受容層に 30×30 cm 角の大きさで水性染料インク及び水性顔料インクを用いてベタ塗り印字し、形成された画像部につき、印字後 24 時間経過後の画像部の状態を目視により観察し、以下の基準で評価した。

◎：画像部周辺の「にじみ」の大きさが 50 μm 以下であった。

○：画像部周辺の「にじみ」の大きさが 50 μm を超え 100 μm 以下であった。

△：画像部周辺の「にじみ」の大きさが 100 μm を超え 300 μm 以下であった。

10

×：画像部周辺の「にじみ」の大きさが 300 μm を超えていた。

(11) 水性インク用記録材のピーディング現象の有無

A0 サイズのインク受容層に 30×30 cm 角の大きさで水性染料インクを用いてベタ塗り印字し、形成された画像部につき、印字後 24 時間経過後の画像部の状態を目視により観察し、以下の基準で評価した。

15

○：ピーディング現象は全くない

△：画像部の一部にインクが凝集した粒状感のあるピーディングが発生している。

×：画像部全面にインクが凝集した粒状感のあるピーディングが発生している。

20

(12) 印字部の表面状態

A0 サイズのインク受容層に 30×30 cm 角の大きさで水性染料インクを用いてベタ塗り印字し、形成された画像部につき、印字後 24 時間経過後の画像部の状態を目視により観察し、以下の基準で評価した。

25 ○：印字表面に「クラック」または「はじき」が全く認められなかった。

△：印字表面の一部に「クラック」または「はじき」が認められた。

×：印字表面の全体に「クラック」または「はじき」が認められた。

(13) インク移り

A0サイズのインク受容層に30×30cm角の大ききで水性染料インクを用いてベタ塗り印字し、形成された画像部につき、印字5分間後の画像部にPPC用の紙を押し付け、紙へのインクの移り状態を目視により観察し、以下の基準で評価した。

- ：インクの紙への移りが全くなかった。
- △：インクの紙への移りが一部あった。
- ×：インクの紙への移りが印字部全面においてあった。

(14) 透明性

インク受容層の状態を目視により観察した。透明性を以下の基準で評価した。

- ：全面が曇りなく透明な状態であった。
- △：インク受容層の一部に曇りが認められた。
- ×：全面曇りガラス状の曇りが認められた。

表 6

	耐水性	にじみ	ピーディング	表面状態	インク移り	透明性
実施例37	○	◎	○	○	○	△
実施例38	○	◎	○	○	○	○
比較例24	○	△	△	△	△	○
比較例25	○	△	×	×	△	△

(実施例39)

反応容器中に、イソプロパノール28.7、4重量部、バリウムジイソプロポキシシド43.9重量部、チタニウムテトライソプロポキシシド48.9重量部を順次仕込み、2時間加熱還流した。溶液を室温まで冷却した後、純水18.6重量部を10分間かけてゆっくり滴下し、平均粒子径20〜30nmのBaTiO₃の化合物酸化物微粒子を調製した。この溶液に安定剤としてジイソプロピルアミン1.

2重量部、更に実施例37で得られたポリビニルアセタール20重量部をイソプロパノール180重量部に溶解した溶液を加え1時間充分に攪拌し、BaTiO₃/ポリビニルプロピラールのイソプロパノール溶液600重量部を得た。

この反応容器中にメチルトリメトキシシラン4.3重量部とイソプロパノール520重量部を仕込み、0.01N塩酸1.7重量部を加え、1時間攪拌し加水分解を行なった。

得られた加水分解物に、チタニウムテトラプロトキシシド2.7重量部をイソプロパノール20重量部に溶解した溶液を加え30分攪拌し、オルガノアルコキシシラン/チタニウムアルコキシシド加水分解縮合物を得た。得られた加水分解縮

10 合物の溶液に、BaTiO₃/ポリビニルプロピラール溶液600重量部、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート2重量部、レベリング剤（住友スリーエム社製：フッ素系界面活性剤フロロドFC430）1重量部を順次加えた。更に、メタノール200重量部、イソプロパノール108.3重量部及び純水40重量部を順に加えて、1時間攪拌した。その後、3μmのメンブランフィルターで濾過してプラスチックレンズ用ブライマール組成物を調製した。

一方、別の反応容器中に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン180重量部を仕込み、マグネチックスターラーを用いて激しく攪拌しながら、0.01規定塩酸水溶液40重量部を一度に添加し、1時間加水分解を続け、部分的に縮合した加水分解物を得た。

20 得られた加水分解物に、SnO₂/WO₃複合微粒子分散メタノールゾル（日産化学社製：HIS-30MN）を630重量部と、硬化触媒としてエチレンジアミン四酢酸アルミニウム4重量部と、レベリング剤（東レダウコーニング社製：シリコン系界面活性剤SH30PA）を0.45重量部添加し、充分に攪拌混合した後、3μmのメンブランフィルターで濾過して、シリコン系高屈折率ハー

25 ドコート液を調製した。

次に、複合膜を有するプラスチックレンズを以下の手順により作製した。度数が-4.00ジオプタで、中心厚が1.0mm、屈折率が1.66の熱硬化性ウレタン樹脂製眼鏡用プラスチックレンズNLIVを、前処理として60℃の

59

10%NaOH水溶液に5分間浸し、温水で洗浄後乾燥した。このプラスチックレンズの両面にディッピング法（引き上げ速度5mm/秒）にてプラスチックレンズ用プライマー組成物を塗布し、90℃で30分間加熱処理してプライマーを硬化させた。

5 得られたプライマー層を有するプラスチックレンズの両面に、シリコン系高屈折率ハードコート液をディッピング法（引き上げ速度5mm/秒）にて塗布した。塗布したレンズを100℃で4時間加熱処理してハードコート層を硬化させた。得られたプライマー層及びハードコート層を有するプラスチックレンズの両面に、 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 系の5層反射防止膜を真空蒸着法により形成させた。

10

（実施例40）

実施例38で得られたポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例39と同様にしてプラスチックレンズ用プライマー組成物を作製し、更に、同様の方法により複合膜を有するプラスチックレンズを作製した。

15

（比較例26）

比較例24で得られたポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例39と同様にしてプラスチックレンズ用プライマー組成物を作製し、更に、同様の方法により複合膜を有するプラスチックレンズを作製した。

20

（比較例27）

比較例25で得られたポリビニルアセタールを用いた以外は、実施例39と同様にしてプラスチックレンズ用プライマー組成物を作製し、更に、同様の方法により複合膜を有するプラスチックレンズを作製した。

25

実施例39、40及び比較例26、27で作製した複合膜を有するプラスチックレンズについて以下の方法により性能評価を行った。結果を表7に示した。

60

（15）膜の密着性評価：クロスハッチテープテスト

コーティング層表面にカッターナイフで1mm角の基盤目（100マス）を作り、その後セロハン粘着テープ（商品名「セロテープ」ニチベン社製）を強く貼り付けた後、テープの一端を持ち、90°方向に勢いよく剥がすことを10回繰り返した。その後、コーティング層表面の基盤の目がレンズから何個剥ぎ取られずに残っているかを調べ、剥がれなかった基盤の目の数をXとして $X/100$ で表した。この場合、Xが大きいほど密着性がよいということになる。

（16）耐擦傷性評価

10 反射防止膜の表面を、スチールウール（#0000）で600gの荷重を作用させて30回こすったときの傷の入り具合を、以下の基準で評価した。

○：傷の入った面積が10%以内。

△：傷の入った面積が10%を越え30%以内。

×：傷の入った面積が30%を越える。

15

（17）耐候性評価

紫外線ロングライフフュードメーター（スガ試験機社製）を用いて300時間の耐候性試験を行い、その後のレンズの黄変度を測定し、以下の基準により評価した。

20 ○：300時間後の黄変度2.0未満。

△：300時間後の黄変度2.0以上2.5未満。

×：300時間後の黄変度2.5以上。

（18）外観評価

25 暗室にて蛍光灯の光を当て、目視で透明度を観察した。評価は以下の基準で行った。

○：クモリなし。

△：クモリが少し目立つ。

×：クモリがはっきり目立つ。

表 7

	密着性	擦傷性	耐候性	外観
実施例39	100/100	○	○	○
実施例40	100/100	○	○	○
比較例26	99/100	△	○	○
比較例27	97/100	△	○	○

(実施例 4 1)

5 Lセバラブルフラスコ中の蒸留水2749.7mLに片末端が90%以上カルボキシシル基変性されたポリビニルアルコール (A) (重合度2200; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%) 4.4gと末端が特別にカルボキシシル基で制御されていないポリビニルアルコール (B) (重合度2200; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%) 271.2gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させた。次いで液温を40℃まで下げて、触媒として35%濃塩酸70.3gを一括投入した。その後更に冷却し、数回に分けてn-ブチルアルデヒド176.1gを添加した。途中、反応促進のため35%濃塩酸を230mLに希釈して添加し、温度上昇して一定温度で5時間保ち、得られた白色粉末を沈殿させた。

次に、得られた白色粉末を50℃で4時間水洗し、pHが7以上となるように炭酸ナトリウム水溶液で中和した。その後、脱イオン水で水洗し、濾過、乾燥して、ポリビニルアセタールを得た。

なお、得られたポリビニルアセタールの重合度は1800、アセタール化度は70.4モル%、アセチル基含有量は1.2モル%、ビニルアルコール単位は28.4モル%であった。

得られたポリビニルアセタール44g、ブチル化メラミン樹脂 (大日本インキ化学社製：スーパールベッカミン) 48g及びエポキシ樹脂 (油化シエルエポキシ社製：エポコート1001) 4.4gをメタノール/メチルエチルケトン/トルエン

ン (重量比2:2:1) の混合溶剤284gに溶解し、更にパラトルエンスルホン酸0.2gを加えて、金属箔用接着剤を調製した。

得られた金属箔用接着剤を35μm厚の銅箔に130g/m²となるように塗布し、120℃で4分間乾燥して接着剤付き銅箔を得た。この接着剤層付き銅箔とフェノール含浸紙とを150℃、圧力12MPaで30分間加圧して圧着し、銅箔付き絶縁基板を得た。

(実施例 4 2)

5 Lセバラブルフラスコ中の蒸留水2747.9mLにカルボキシシル基を含有していないポリビニルアルコール (A) (重合度2200; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%) 8.8gと末端が特別にカルボキシシル基で制御されていないポリビニルアルコール (B) (重合度2200; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%) 266.8gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例41と同様にし、90℃以上でポリビニルアセタールを得、更に、同様にして接着剤層付き銅箔及び銅箔付き絶縁基板を作製した。

(実施例 4 3)

5 Lセバラブルフラスコ中の蒸留水2747.9mLにカルボキシシル基を含有していないポリビニルアルコール (A) (重合度2200; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%) 17.6gと末端が特別にカルボキシシル基で制御されていないポリビニルアルコール (B) (重合度2200; アセチル基含有量1.1モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%) 258gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例41と同様にし、90℃以上でポリビニルアセタールを得、更に、同様にして接着剤層付き銅箔及び銅箔付き絶縁基板を作製した。

(比較例 2 8)

5 Lセバプラフルラスコ中の蒸留水2747.9mLにカルボキシシル基を含有していないポリビニルアルコール（重合度2200、アセチル基含有量1.0モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%）275.6gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例41と同様にしてポリビニルアセタールを得、更に、同様にして接着剤層付き銅箔及び銅箔付き絶縁基板を作製した。

(比較例29)

5 Lセバプラフルラスコ中の蒸留水2774.2mLに主鎖が0.2モル%だけカルボキシシル基変性されたポリビニルアルコール（重合度2200、アセチル基含有量3.2モル%、酢酸ソーダ含有量0.1重量%）275.9gを投入し、90℃以上に昇温して完全に溶解させたこと以外は、実施例41と同様にしてポリビニルアセタールを得、更に、同様にして接着剤層付き銅箔及び銅箔付き絶縁基板を作製した。

15 実施例41~43及び比較例28、29で作製した銅箔付き絶縁基板について、はんだ耐熱性及び剥離接着強度をJIS C 6485に準じて測定した。結果を表8に示した。なお、試験温度は、はんだ耐熱性については260℃、剥離接着強度に付いては20℃とした。

20 表 8

	はんだ耐熱性(s)	剥離接着強度(MPa)
実施例41	38	0.230
実施例42	37	0.275
実施例43	36	0.315
比較例28	32	0.199
比較例29	37	0.225

産業上の利用可能性
本発明は、上述の構成よりなるので、造膜性、分散質の分散性、塗布面への接

着性に優れ、かつ、ハインリッド化を実現することのできるポリビニルアセタール、ポリビニルアセタール組成物、インク、塗料、分散剤、セラミックグリーンシート、プラスチックレンズ用ブライマー、水性インク用記録剤及び金属箔用接着剤を提供できる。

65

請求の範囲

1. 1分子中に1個以上の官能基を含有することを特徴とするポリビニルアセタール。

5

2. 分子の末端に1～3個の官能基を有することを特徴とするポリビニルアセタール。

3. 1分子中に1個の官能基を含有することを特徴とするポリビニルアセタール。

10

4. 官能性基は、分子の末端にあることを特徴とする請求の範囲第3項記載のポリビニルアセタール。

5. 官能性基は、分子の末端以外の主鎖中又は側鎖中にあることを特徴とする請求の範囲第3項記載のポリビニルアセタール。

15

6. 官能基はイオン性基であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4又は5項記載のポリビニルアセタール。

7. イオン性基は、酸性基であることを特徴とする請求の範囲第6項記載のポリビニルアセタール。

20

8. イオン性基は、カルボキシ基又はスルホン酸基であることを特徴とする請求の範囲第6項記載のポリビニルアセタール。

25

9. イオン性基は、塩基性基であることを特徴とする請求の範囲第6項記載のポリビニルアセタール。

66

10. イオン性基は、窒素原子を含有することを特徴とする請求の範囲第9項記載のポリビニルアセタール。

11. 重合度が50～3500であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10項記載のポリビニルアセタール。

5

12. アセタール基をアセタール化された2つの水酸基として数えた場合のアセタール化度が60モル%以上であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11項記載のポリビニルアセタール。

10

13. アセタール基をアセタール化された2つの水酸基として数えた場合の残存するアセチル基の量が3～10モル%であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12項記載のポリビニルアセタール。

15

14. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13項記載のポリビニルアセタールを含有することを特徴とするポリビニルアセタール組成物。

15. ポリビニルアセタールの含有量が5重量%以上であることを特徴とする請求の範囲第14項記載のポリビニルアセタール組成物。

20

16. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13項記載のポリビニルアセタールをバインダーとすることを特徴とするインク。

25

17. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13項記載のポリビニルアセタールをバインダーとすることを特徴とする塗料。

18. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13項記載のポリビニルアセタールからなることを特徴とする分散剤。

19. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13項記載のポリビニルアセタールをバインダーとすることを特徴とする熱現像性感光材料。

20. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13項記載のポリビニルアセタール、セラミック粉末、可塑剤、及び、溶媒を含有することを特徴とするセラミックグリーンシート用スラリー。

21. 請求の範囲第20記載のセラミックグリーンシート用スラリーからなることを特徴とするセラミックグリーンシート。

22. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13項記載のポリビニルアセタール、加水分解性オルガノシラン化合物又はその加水分解物、有機金属アルコキシド化合物、無機微粒子、及び、硬化触媒を含有することを特徴とするプラスチックレンズ用ブライマー組成物。

23. プラスチックレンズ基材の両表面上にハードコート層が形成されてなるプラスチックレンズであって、

前記プラスチックレンズ基材と前記ハードコート層との間に請求の範囲第22項記載のプラスチックレンズ用ブライマー組成物を用いてなるブライマー層が形成されている

ことを特徴とするプラスチックレンズ。

24. 支持体上にインク受容層が設けられている水性インク用記録材であって、

前期インク受容層は、請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13項記載のポリビニルアセタールと、水性エポキシ系化合物と、ケイ酸、シリカ、カオリン、クレイ、アルミナ、炭酸カルシウム、ゼオライト、酸化チタン、タルク及び球状高分子からなる群より選択した少なくとも1種の微粒子とを含有する組成物からなることを特徴とする水性インク用記録材。

25. インク受容層は、ポリビニルアセタール100重量部に対して水性エポキシ系化合物15～40重量部を含有する組成物からなることを特徴とする請求の範囲第24項記載の水性インク用記録材。

26. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13項記載のポリビニルアセタール、熱硬化性樹脂、及び、溶剤を含有することを特徴とする金属箔用接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP02/00541	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. C08F16/38, C08L29/14, C08K5/54, C09D129/14, C09D5/00, C09D183/00, C09D185/00, C09D11/00, C09J129/14, B41M5/00, G03C1/498, G02B1/10, B01F17/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. C08F16/38, C08F8/28, C08L29/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, CA, REGISTRY	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X	US 6121349 A (Clariant GmbH), 19 September, 2000 (19.09.00), Claims; column 2, lines 14 to 24; column 4, lines 50 to 52 & EP 834520 A2 & JP 10-139812 A 1-8, 11-15, 17-18
X	JP 55-012171 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 January, 1980 (28.01.80), Claims (Family: none) 1-4, 6, 9-15
X	JP 5-097917 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 April, 1993 (20.04.93), Claims; Par. No. [0008] (Family: none) 1-8, 11, 13-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP02/00541	
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X	JP 5-246151 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 24 September, 1993 (24.09.93), Claims; Par. No. [0009]; examples (Family: none) 1-8, 11-15, 19
X	JP 5-246154 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 September, 1993 (24.09.93), Claims; examples (Family: none) 1-8, 11-15, 19
X	JP 7-017769 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 January, 1995 (20.01.95), Claims; Par. Nos. [0020] to [0021]; examples (Family: none) 1-8, 11-15, 20-21
X	JP 10-278412 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims; Par. Nos. [0034] to [0036] (Family: none) 1-8, 11, 13-16, 24
X	JP 5-097920 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 April, 1993 (20.04.93), Claims; Par. Nos. [0006], [0023], [0025]; examples (Family: none) 1-8, 11-16, 25-26
A	JP 9-127301 A (Nikon Corp.), 16 May, 1997 (16.05.97), Claims & EP 763581 A2 22-23

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP02/00541	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. C08F16/38, C08L29/14, C08K 5/54, C08K 5/057, C09D129/14, C09D 5/00, C09D183/00, C09D185/00, C09D11/00, C09J129/14, B41M 5/00, G03C1/498, G02B 1/10, B01F17/00			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. C08F16/38, C08F8/28, C08L29/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年			
日本国実用新案公報 1971-2002年			
日本国特許実用新案公報 1994-2002年			
日本国実用新案登録公報 1996-2002年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
WI CA REGISTRY			
C. 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号	
引用文献の カテゴリ *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		
X	US 6121349 A (Clariant GmbH) 200 0. 09. 19, 特許請求の範囲、第2欄第14行から第24行、 第4欄第50行から第52行 & EP 834520 A2 & JP 10-139812 A	1-8, 11-15, 17 -18	
X	JP 55-012171 A (積水化学工業株式会社) 198 0. 01. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 6, 9-15	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに属する別紙を参照。			
* 引文文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に基礎を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に及ぼす文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって目明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 26. 04. 02		国際調査報告の発日 21.05.02	
国際調査機関の名称及び先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小出 直也 4J 3041	
		電話番号 03-35581-1101 内線 3455	

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/00541

C (続き) 引用文献の カテゴリ *	関連すると認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-097917 A (積水化学工業株式会社) 1993. 04. 20, 特許請求の範囲、【0008】段落 (ファミリーなし)	1-8, 11, 13-16
X	JP 5-246151 A (大日本印刷株式会社) 1993. 0 9. 24, 特許請求の範囲、【0009】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 11-15, 19
X	JP 5-246154 A (電気化学工業株式会社) 1993. 09. 24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 11-15, 19
X	JP 7-017769 A (積水化学工業株式会社) 1995. 01. 20, 特許請求の範囲、【0020】～【0021】段落、 実施例 (ファミリーなし)	1-8, 11-15, 20 -21
X	JP 10-278412 A (積水化学工業株式会社) 199 8. 10. 20, 特許請求の範囲、【0034】～【0036】段 落 (ファミリーなし)	1-8, 11, 13-1 6, 24
X	JP 5-097920 A (積水化学工業株式会社) 1993. 04. 20, 特許請求の範囲、【0006】段落、【0023】段 落、【0025】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 11-16, 25 -26
A	JP 9-127301 A (株式会社ニコン) 1997. 05. 16, 特許請求の範囲 & EP 763581 A2	22-23

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)